



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการอนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่มี  
หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์สำหรับการกำจัดแบบคัดเลือกของสารตกค้างจากยา  
ในน้ำเสียผ่านการดูดซับในวัฏภาคสารละลายของน้ำ

โดย

พนิดา ปรรัตน์

สิงหาคม 2562

สัญญาเลขที่ MRG5980065

โครงการอนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่มี  
หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์สำหรับการกำจัดแบบคัดเลือกของสารตกค้างจากยา  
ในน้ำเสียผ่านการดูดซับในวัฏภาคสารละลายของน้ำ

พนิดา ปรรัตน์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)  
และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัยสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

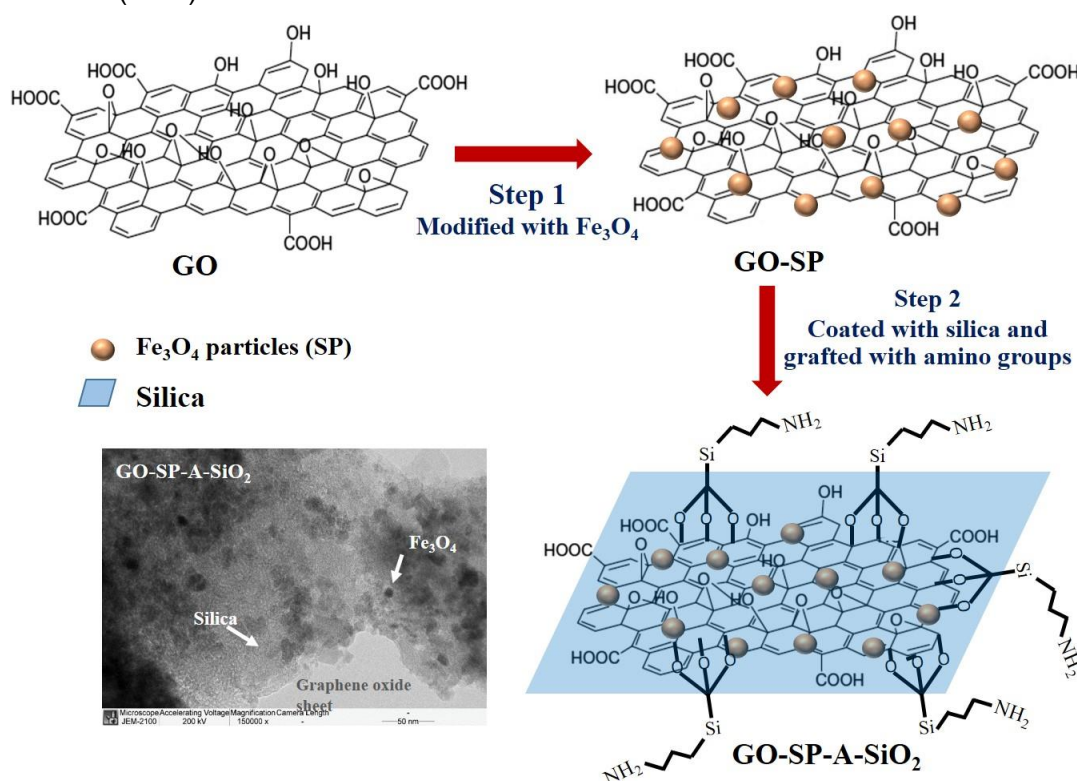
## บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

มูลเหตุในการทำวิจัยนี้มาจากข้อเท็จจริงที่ว่าปัจจุบันมีการตกค้างของจุลมลสารชนิดใหม่ (Emerging micropollutants) หลายชนิดในสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารตกค้างจากยา (Pharmaceutical residues) ซึ่งสารเคมีเหล่านี้แพร่กระจายเป็นจุลมลสารที่คงทนในระบบสิ่งแวดล้อมเป็นระยะเวลายาวนาน นอกจากนี้สารพลอยได้จากการย่อยสลายจุลมลสารเหล่านี้อาจก่อให้เกิดพิษภัยที่รุนแรงยิ่งขึ้นได้ ดังนั้น การพัฒนาเทคโนโลยีการกำจัดจุลมลสารย่อยสลายยาก เพื่อลดความเสี่ยงอันอาจเกิดจากกระบวนการย่อยสลายตามธรรมชาติโดยการกำจัดตั้งแต่แหล่งกำเนิดจากระบบบำบัดน้ำเสียชุมชน อุตสาหกรรมผลิตยาและโรงพยาบาลด้วยกระบวนการดูดซับ ซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กำจัดสารอินทรีย์ในน้ำโดยทั่วไป เพื่อป้องกันอันตรายที่จะเกิดขึ้นกับระบบนิเวศ (ecosystem) ในแหล่งน้ำธรรมชาติ จึงทวีความสำคัญเพิ่มขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์พัฒนาศักยภาพตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติการคัดเลือกมลสารสูงและประยุกต์ใช้ในระบบบำบัดน้ำเสียได้ง่าย โดยตัวกลางดูดซับที่ทำการพัฒนาในงานวิจัยนี้คือ ตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิตที่รวมจุดเด่นของวัสดุ 3 ชนิด คือ 1) กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide; GO) ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายชนิดบนพื้นผิว เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่อีพอกซี หมู่คาร์บอนิล และหมู่คาร์บอกซิล ซึ่งจากงานศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบ GO สามารถใช้กำจัดโลหะหนัก สี สารตกค้างจากยา และสารอินทรีย์ชนิดอื่นๆ ออกจากน้ำ 2) อนุภาคแมกเนไทต์ (Magnetite:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแยก GO ออกจากน้ำได้ง่ายขึ้น และ 3) เมโซพอร์สซิลิกา (mesoporous silica) เพื่อเพิ่มรูพรุนให้แก่ตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิตสามารถดูดซับมลสารได้สูงขึ้น จากนั้นทำการศึกษาศารตกค้างจากยาปฏิชีวนะ (Antibiotic) จำนวน 2 กลุ่ม เช่น กลุ่มเตตระไซคลิน (Tetracyclines) และกลุ่มซัลฟานาไมด์ (Sulfanamides) เนื่องจากเป็นกลุ่มยาที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายทั้งในการรักษามนุษย์และสัตว์ และมีงานวิจัยในต่างประเทศได้รายงานว่ามีแนวโน้มที่จะเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและเกิดการสะสมในสิ่งมีชีวิตตามธรรมชาติ (Bioaccumulation)

การศึกษาวิจัยเริ่มต้นจากการศึกษาหาวิธีการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกและปรับปรุงพื้นผิวด้วยการดัดแปรด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ ร่วมกับการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะเบื้องต้น (Preliminary test) จนได้วิธีการสังเคราะห์ที่เหมาะสม ซึ่งสามารถลดการหลุดของเหล็ก (Fe) พร้อมทั้งได้ปริมาณตัวกลางดูดซับในปริมาณมากและมีประสิทธิภาพในการดูดซับ งานวิจัยนี้ตัดสินใจเลือกสังเคราะห์ตัวกลางจำนวน 3 ชนิดคือ 1) GO-SP กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก เป็นตัวกลางดูดซับตั้งต้น 2) GO-SP-SiO<sub>2</sub> คือตัวกลางดูดซับชนิดแมกเนติกกราฟีนออกไซด์เมโซพอร์สซิลิกา ซึ่งทำการดัดแปรให้ GO-SP ที่มี

ลักษณะเป็น monolayer มีโครงสร้างแบบรูปฟรุ้งเกิดขึ้น และ 3) GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> คือคือตัวกลางดูดซับชนิดแมกเนติกกราฟีนออกไซด์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดอะมิโน โดยวิธีคอนเดนเซชันร่วม (Co-condensation) โดยคาดหวังให้การติดแปรด้วยหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ช่วยส่งเสริมให้ตัวกลางดูดซับมี active sites ที่หลากหลาย และสามารถกำจัดยาปฏิชีวนะออกจากน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพ แผนภาพแสดงการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิตแสดงดังรูปที่ 1 จากนั้นทำการศึกษาคูณสมบัติทางกายภาพและเคมีที่จำเป็นต่อการศึกษารากฏการณ์บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ ได้แก่ X-ray Diffraction (XRD) พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area), Scanning Electron Microscope, SEM, Transmission Electron Microscopy, TEM, Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) การหาประจุบนพื้นผิว (pHzpc) วิเคราะห์หาปริมาณกราฟีนออกไซด์ของตัวกลางดูดซับ การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ และศึกษาสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (VSM)



รูปที่ 1 แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิต ชนิดแมกเนติกกราฟีนออกไซด์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดอะมิโน GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>

จากการศึกษาพบว่า ตัวกลางดูดซับมีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ซึ่งสามารถแยกออกจากน้ำได้ง่ายด้วยสนามแม่เหล็ก ดังรูปที่ 2 นอกจากนี้ GO-SP ซึ่งเป็นตัวกลางตั้งต้นมีโครงสร้างที่สมบูรณ์ สอดคล้องกับงานวิจัยที่เคยรายงานมาก่อน รวมทั้งการต่อติดซิลิกาและหมู่อะมิโนบนพื้นผิวของ GO-SP ไม่มีผลทำลายโครงสร้างผลึกของ GO-SP กลับทำให้ลักษณะสมบัติด้านอื่น

เปลี่ยนแปลงไปที่อาจส่งเสริมประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะที่มีค่า  $pK_a$  แตกต่างกัน กล่าวคือ การดัดดัดซิลิกาและหมู่อะมิโน  $GO-SP-SiO_2$  และ  $GO-SP-A-SiO_2$ ) ทำให้ค่า  $pH_{zpc}$  สูงขึ้นเมื่อเทียบกับ  $pH_{zpc}$  ของ  $GO-SP$  ตั้งต้น



รูปที่ 2 ลักษณะทั่วไปของกราฟีนออกไซด์ (GO) และตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีคุณสมบัติแม่เหล็ก (ชนิด  $GO-SP$ ) ที่สังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ และประสิทธิภาพในการแยกออกจากน้ำด้วยแท่งแม่เหล็ก

เมื่อทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของยาปฏิชีวนะ จำนวน 2 ชนิด คือ ยาออกซีเตตราไซคลิน (Oxytetracycline, OTC) เป็นตัวแทนของยาในกลุ่ม tetracycline และยาซัลฟาเมซ็อกซาโซล (Sulfamethoxazole, SMX) เป็นตัวแทนของยาในกลุ่ม Sulfanamide โดยศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับพบว่า การดูดซับ OTC บนตัวกลางดูดซับ ใช้ระยะเวลาในการเข้าสู่สมดุล (24 ชั่วโมง) นานกว่าการดูดซับ SMX อาจเป็นเพราะโครงสร้างของ OTC มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า SMX และมีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลาย อัตราเร็วในการดูดซับสอดคล้องกับสมการ pseudo-second order แสดงให้เห็นว่ากลไกการดูดซับอาจเกี่ยวข้องกับการดูดซับทางเคมี ซึ่งอาจเกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอ็อกซิจีนของยาปฏิชีวนะและหมู่ฟังก์ชันบนตัวกลางดูดซับ สำหรับผลการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับพบว่า  $GO-SP-SiO_2$  และ  $GO-SP-A-SiO_2$  สามารถดูดซับ OTC และ SMZ ได้มากกว่า  $GO-SP$  ตั้งต้น ซึ่งเป็นการยืนยันสมมติฐานของคณะผู้วิจัยที่ว่า การดัดแปรให้มีโครงสร้างรูพรุนเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับมลสารได้ และจากการศึกษาหลักในการดูดซับด้วยเทคนิคขั้นสูง XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy) พบว่า เกิดจากกลไกการดูดซับร่วมกันระหว่าง  $\pi-\pi$  Interaction การเกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen Bonding) และอันตรกิริยาแบบไพ-ไพ ( $\pi-\pi$  interaction) และแรงทางประจุไฟฟ้า (electrostatic interaction) ซึ่งขึ้นกับรูปของตัวถูกดูดซับ และการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ ตัวกลางดูดซับที่พีเอชต่างๆ

ผลงานวิจัยนี้สามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในพัฒนาตัวกลางดูดซับต้นแบบ เพื่อต่อยอดเพื่อการพัฒนาตัวกลางดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารตกค้างจากยาและมลสารอื่นๆ ทั้งนี้ภาคเอกชนสามารถต่อยอดเพื่อการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ในเชิงพาณิชย์ เพื่อทดแทนการใช้ถ่านกัมมันต์ที่มีค่าใช้จ่ายในการฟื้นฟูสภาพค่อนข้างสูง ซึ่งเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายในการบำบัดมลสารได้ต่อไป นอกจากนี้ความรู้ที่ได้รับยังสามารถประยุกต์ใช้เพื่อการออกแบบคอลัมน์การดูดซับที่ใช้ระบบบำบัดน้ำเสียรวมของนิคมอุตสาหกรรม เขตเมือง หรือระบบบำบัดของโรงงานผลิตยาต่างๆ ได้

จากผลการศึกษาของงานวิจัยนี้ได้ตีพิมพ์เผยแพร่วารสารวิชาการระดับนานาชาติ Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects ในฐาน ISI ระดับ Q1 impact factor 3.13 และได้นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 ครั้ง ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติครั้งที่ 2 International Conference on Environment, Livelihood and Services (ICELS 2018) ซึ่งจัด ณ ประเทศไทย เมื่อวันที่ 19-22 พฤศจิกายน 256

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5980065  
 ชื่อโครงการ : อนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์สำหรับการกำจัดแบบคัดเลือกของสารตกค้างจากยาในน้ำเสียผ่านการดูดซับในวัฏภาคสารละลายของน้ำ  
 ชื่อนักวิจัย : พนิดา ปรารัตน์  
 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ  
 E-mail Address : panida.p@sciee.kmutnb.ac.th  
 ระยะโครงการ : 24 เดือน

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับคอมโพสิตเมโซพอร์สซิลิกากราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก (GO-SP-SiO<sub>2</sub>) และตัวกลางดูดซับคอมโพสิตเมโซพอร์สซิลิกากราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กและต่อติดด้วยหมู่อะมิโน (GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>) และใช้ศึกษาการกำจัดยาปฏิชีวนะชนิดออกซีเตตราไซคลิน (oxytetracycline; OTC) และซัลฟาเมธิออกซาโซล (sulfamethoxazole) ออกจากน้ำ เปรียบเทียบกับตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กตั้งต้น (GO-SP) ทำการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ ได้แก่ วิเคราะห์โครงสร้างผลึก (XRD) วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ (XPS) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน (FT-IR) สัณฐานวิทยา (SEM และ TEM) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน (FT-IR) และวิเคราะห์สมบัติความเป็นแม่เหล็ก (VSM) พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) และค่าพีเอชที่ประจุบนพื้นผิวเท่ากับศูนย์ (pH<sub>PZC</sub>) จากนั้นศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับยาปฏิชีวนะ OTC และ SMX ได้แก่ ผลของระยะเวลาการดูดซับ ความเข้มข้นเริ่มต้น และพีเอชสารละลาย

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับแสดงให้เห็นว่าสมการอันดับสองเสมือน (Pseudo-second order model) สามารถอธิบายกลไกการดูดซับได้ดีที่สุด การทดลองไอโซเทอมการดูดซับชี้บ่งว่าตัวกลางดูดซับ GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> มีประสิทธิภาพในการดูดซับ SMX /OTC ได้สูงกว่า GO-SP ไอโซเทอมการดูดซับ OTC โดย GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> สอดคล้องสมการแลงเมียร์ ในขณะที่ข้อมูลการดูดซับ SMX โดย GO-SP-SiO<sub>2</sub> สอดคล้องกับสมการฟรุนลิช เมื่อค่าพีเอชของสารละลายเพิ่มสูงขึ้นประสิทธิภาพการดูดซับ SMX/OTC จะลดลง เนื่องจากแรงผลักทางประจุระหว่างประจุลบของ ตัวถูกดูดซับกับพื้นผิวที่เป็นลบของตัวกลางดูดซับ กลไกการดูดซับที่คาดว่าจะเกิดขึ้นคือ การเกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen Bonding) และอันตรกิริยาแบบไพ-ไพ ( $\pi$ - $\pi$  interaction) และแรงทางประจุไฟฟ้า (electrostatic interaction) ซึ่งขึ้นกับรูปของตัวถูกดูดซับ และการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ ตัวกลางดูดซับที่พีเอชต่างๆ

คำสำคัญ : การดูดซับ, ออกซีเตตราไซคลิน, ซัลฟาเมธิออกซาโซล, กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

## Abstract

---

**Project Code :** MRG5980065

**Project Title:** Organo-Functionalized Superparamagnetic Graphene Oxide Particle for Selective Removal of Pharmaceutical Residues in Wastewater via Aqueous-Phase Adsorption

**Investigator :** Panida Prarat  
King Mongkut's University of Technology North Bangkok

**E-mail Address :** panida.p@sciee.kmutnb.ac.th

**Project Period :** 24 months

In this study, the pristine magnetic graphene oxide (GO-SP), magnetic mesoporous silica-magnetic graphene oxide (GO-SP-SiO<sub>2</sub>) and amino-functionalized mesoporous silica-magnetic graphene oxide (GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>) nanocomposites were synthesized and used for oxytetracycline (OTC) and sulfamethoxazole (SMX) compared with the pristine magnetic graphene oxide (GO-SP). The synthesized nanocomposites were characterized through different analyses, namely XRD, XPS, FT-IR, SEM, TEM, VSM, BET, and pH<sub>PZC</sub>. Various factors like the effects of the contact time, initial concentration and influence of the pH and on the oxytetracycline (OTC) and sulfamethoxazole (SMX) uptake, were investigated.

Results indicated that kinetic data showed good correlation on the basis of the pseudo-second-order model. Adsorption results exhibited that the mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposites (GO-SP-SiO<sub>2</sub> and GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>) adsorbed the SMX/OTC molecules more effectively than the pristine magnetic graphene oxide (GO-SP). Isotherm data of OTC on GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> was described well by the Freundlich model while the equilibrium data of SMX adsorption fitted well to the Langmuir model. Adsorption of SMX/OTC on these adsorbents was found to be strongly dependent on pH. At high pH, the solution had significantly impaired the then declined capacity of SMX/OTC adsorption. Electrostatic repulsion occurred between the dissociated adsorbates and the more negatively charged GO-SP-SiO<sub>2</sub>/GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> at basic pH. Adsorption mechanisms were plausibly activated by H-bonding,  $\pi$ - $\pi$  interactions, and electrostatic interactions dependent upon the status of adsorbates and the pH<sub>PZC</sub> of adsorbents. This study proved that mesoporous magnetic graphene oxide nanocomposites could be utilized as an efficient and magnetically separable adsorbent for tetracycline antibiotics.

**Keywords:** Adsorption, Oxytetracycline, Sulfamethoxazole, Magnetic graphene oxide

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องอนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์สำหรับการกำจัดแบบคัดเลือกของสารตกค้างจากยาในน้ำเสียผ่านการดูดซับในวัฏภาคสารละลายของน้ำนี้ สำเร็จลงได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจากรองศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพกุล คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย นักวิจัยที่ปรึกษา ที่กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ด้วยความเอาใจใส่อย่างยิ่ง ผู้วิจัยตระหนักถึงความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ พลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี พระจอมเกล้าพระนครเหนือ วิทยาเขตระยอง ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้สถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่างๆ ในห้องปฏิบัติการตลอดระยะเวลาทำการวิจัย ตลอดจน นักศึกษาและนักวิทยาศาสตร์ทุก ๆ ท่าน ที่คอยช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และสร้างความสนุกสนาน รอยยิ้ม และเสียงหัวเราะ และคอยให้กำลังใจเสมอมา

อนึ่ง ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่า งานวิจัยฉบับนี้จะมีประโยชน์อยู่ไม่น้อย จึงขอมอบส่วนดีทั้งหมดนี้ให้แก่เหล่าคณาจารย์ที่ได้ประสิทธิประสาทวิชาจนทำให้ผลงานวิจัยเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่เกี่ยวข้อง สำหรับข้อบกพร่องต่าง ๆ ที่อาจจะเกิดขึ้นนั้น ผู้วิจัยขออภัยรับผิดชอบเพียงผู้เดียว และยินดีที่จะรับฟังคำแนะนำจากทุกท่านที่ได้เข้ามาศึกษา เพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนางานวิจัยต่อไป

พนิดา ปรารัตน์  
สิงหาคม 2562

## สารบัญ

|                                                                                                            | หน้า |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive summary)                                                                  | ข    |
| บทคัดย่อภาษาไทย                                                                                            | ฉ    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ                                                                                         | ช    |
| กิตติกรรมประกาศ                                                                                            | ซ    |
| สารบัญ                                                                                                     | ผ    |
| สารบัญตาราง                                                                                                | ฐ    |
| สารบัญภาพ                                                                                                  | ฒ    |
| คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ                                                                                  | ณ    |
| บทที่ 1 บทนำ                                                                                               | 1    |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา                                                                              | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ                                                                                 | 3    |
| 1.3 ขอบเขตการวิจัย                                                                                         | 4    |
| 1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ                                                                                    | 5    |
| บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม                                                                                   | 6    |
| 2.1 สารปฏิชีวนะ (Antibiotics)                                                                              | 6    |
| 2.2 สารตกค้างจากยา (Pharmaceutical residues)                                                               | 6    |
| 2.3 ตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก                                                          | 9    |
| 2.4 การดูดซับ                                                                                              | 13   |
| 2.4.1 ลักษณะการดูดซับ                                                                                      | 14   |
| 2.4.2 แรงที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับ                                                                   | 15   |
| 2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ                                                                              | 18   |
| 2.6 สมดุลการดูดซับ (Adsorption equilibrium)                                                                | 19   |
| 2.7 ไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption Isotherms)                                                               | 20   |
| 2.8 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetic)                                                              | 22   |
| 2.9 การทบทวนวรรณกรรม (literature review)                                                                   | 24   |
| 2.9.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการบำบัดสารตกค้างจากยาในน้ำเสีย                                              | 24   |
| 2.9.2 การกำจัดสารตกค้างจากยาปฏิชีวนะด้วยตัวกลางดูดซับ                                                      | 27   |
| 2.9.3 การกำจัดสารตกค้างจากยาปฏิชีวนะด้วยตัวกลางดูดซับ<br>กราฟีนออกไซด์ และกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก | 28   |

## สารบัญ (ต่อ)

|                                                                    | หน้า |
|--------------------------------------------------------------------|------|
| บทที่ 3 วิธีการศึกษาวิจัย                                          | 31   |
| 3.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย                        | 31   |
| 3.1.1 วัสดุอุปกรณ์                                                 | 31   |
| 3.1.2 เครื่องมืออุปกรณ์                                            | 31   |
| 3.1.3 สารเคมี                                                      | 31   |
| 3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย                                             | 33   |
| 3.3 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ                                     | 34   |
| 3.3.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับชนิดกราฟีนออกไซด์ (GO)             | 34   |
| 3.3.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กตั้งต้น (GO-SP) | 35   |
| 3.3.3 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับคอมโพสิตเมโซพอร์ซิลิกา             | 35   |
| แมกเนติกกราฟีนออกไซด์ (GO-SP-SiO <sub>2</sub> )                    |      |
| 3.3.4 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับคอมโพสิตเมโซพอร์ซิลิกาแมกเนติก     | 36   |
| กราฟีนออกไซด์ที่ต่อติดหมู่อะมิโน (GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> )       |      |
| 3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ             | 36   |
| 3.4.1 การวิเคราะห์ความสมบูรณ์ของโครงสร้าง                          | 38   |
| 3.4.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน            | 38   |
| แบบส่องกราด                                                        |      |
| 3.4.3 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน            | 40   |
| แบบส่องผ่าน                                                        |      |
| 3.4.4 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิวด้วยการไทเทรตกรด-เบส             | 38   |
| 3.4.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว                            | 38   |
| 3.4.4 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิวด้วยการวิเคราะห์                 | 38   |
| โดยการไทเทรตกรด-เบส                                                |      |
| 3.4.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ                                 | 39   |
| 3.4.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว                            | 39   |
| 3.4.7 การวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กด้วยเทคนิคการสั่น                  | 39   |
| 3.5 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ                                   | 40   |
| 3.5.1 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเบื้องต้น                        | 40   |
| 3.5.2 การศึกษาผลของระยะเวลาต่อการดูดซับ                            | 40   |

## สารบัญ (ต่อ)

|                                                                                                        | หน้า |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| บทที่ 3 การทดลอง (ต่อ)                                                                                 |      |
| 3.5.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับยาปฏิชีวนะ                                                              | 41   |
| 3.5.4 ศึกษาผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ                                                          | 41   |
| 3.6 การศึกษากลไกการดูดซับด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy                                   | 42   |
| 3.7 การวัดปริมาณความเข้มข้นของยาปฏิชีวนะด้วยเครื่อง<br>ยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์                      | 42   |
| บทที่ 4 ผลการศึกษาและการอภิปรายผล                                                                      | 43   |
| 4.1 การหาวิธีการที่เหมาะสมในการวิเคราะห์อนุภาคกราฟีนออกไซด์<br>ที่มีสมบัติแม่เหล็ก                     | 43   |
| 4.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ                                                     | 46   |
| 4.2.1 โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับ                                                                    | 46   |
| 4.2.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน                                                     | 47   |
| 4.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวกลางดูดซับ                                                         | 48   |
| 4.2.4 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิว                                                                     | 49   |
| 4.2.5 การศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของอนุภาค<br>โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) | 50   |
| 4.2.6 การศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของอนุภาค<br>โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) | 51   |
| 4.3 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ                                                    | 53   |
| 4.3.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ                                                                   | 53   |
| 4.3.2 การศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ                                                                      | 55   |
| 4.3.3 แบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับยาปฏิชีวนะ                                                            | 57   |
| 4.3.4 ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะ                                                      | 59   |
| 4.3.5 การศึกษากลไกการดูดซับ (adsorption mechanism)<br>ด้วยเทคนิค XPS                                   | 60   |
| 4.3.5.1 กลไกการดูดซับ OTC ของ GO-SP-A-SiO <sub>2</sub>                                                 | 60   |
| 4.3.5.2 กลไกการดูดซับ SMX ของ GO-SP-SiO <sub>2</sub>                                                   | 62   |
| บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา                                                                                 | 65   |
| 5.1 สรุปผลการวิจัย                                                                                     | 65   |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ                                                                                         | 66   |

**สารบัญ (ต่อ)**

|                                                    | หน้า |
|----------------------------------------------------|------|
| เอกสารอ้างอิง                                      | 67   |
| ภาคผนวก ก การสร้างกราฟมาตรฐาน                      | 73   |
| ภาคผนวก ข การศึกษากระบวนการดูดซับ                  | 79   |
| ภาคผนวก ค ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ | 85   |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่                                                                                      | หน้า |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 2-1 ตัวอย่างสารตกค้างจากยาที่มีการศึกษาความเป็นไปในแหล่งน้ำต่าง ๆ ในต่างประเทศ                | 7    |
| 2-2 การตรวจวัดความเข้มข้นเฉลี่ยสารปฏิชีวนะกลุ่มเตตราไซคลินในแม่น้ำ                            | 9    |
| 4-1 รายละเอียดตัวกลางดูดซับที่ทำการสังเคราะห์เพื่อหาวิธีที่เหมาะสม                            | 43   |
| 4-2 ขนาดรพูน ปริมาตรรพูน และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวกลางดูดซับต่าง ๆ                            | 48   |
| 4-3 ค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ SMX ด้วยตัวกลางดูดซับ GO-SP และ GO-SP-SiO <sub>2</sub>   | 55   |
| 4-4 ค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ OTC ด้วยตัวกลางดูดซับ GO-SP และ GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> | 55   |
| 4-3 ค่าตัวแปรของ Isotherm model การดูดซับ OTC และ SMX                                         | 59   |

## สารบัญรูป

| รูปที่                                                                                                                                                              | หน้า |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1-1 แผนภาพแสดงวิธีดำเนินการวิจัย                                                                                                                                    | 4    |
| 2-1 โครงสร้างทางเคมีของสารตกค้างจากยาพบบ่อยในแหล่งน้ำต่างๆ และกำจัดได้ยากด้วยกระบวนการทางชีวภาพ                                                                     | 8    |
| 2-2 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรไฟีน                                                                                                                                     | 9    |
| 2-3 แผนภาพการอิมเพรคเนชันของสารประกอบเหล็กบนกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ และการดูดซับฟังกชันอินทรีย์บนพื้นผิวของอนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติซูปเปอร์พาราแมกเนติก | 10   |
| 2-4 ประสิทธิภาพในการแยกออกจากน้ำของกราฟีนออกไซด์ที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ                                                              | 10   |
| 2-5 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิทระหว่างกราฟีนออกไซด์แมกนีไทต์และเมโซพอร์ซิลิกา                                                                       | 11   |
| 2-6 แผนภาพอย่างง่ายของการดูดซับฟังกชันอินทรีย์บนพื้นผิวของแกรไฟีนออกไซด์                                                                                            | 13   |
| 2-7 แผนภาพอย่างง่ายของการดูดซับฟังกชันอินทรีย์บนพื้นผิวของเมโซพอร์ซิลิกา                                                                                            | 13   |
| 2-8 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับ                                                                                                                        | 15   |
| 2-9 แรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (Dipole-dipole interaction)                                                                                                                  | 16   |
| 2-10 แรงไอออน-ขั้วคู่ (Ion-dipole interaction)                                                                                                                      | 17   |
| 2-11 ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์                                                                                                                                  | 21   |
| 2-12 ไอโซเทอมการดูดซับของฟรันทลิช                                                                                                                                   | 22   |
| 4-1 ประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะซีโพรฟลอกซาซินและออกซีเตตราไซคลินบนตัวกลางดูดซับ GO-SP และ GO-A-SP                                                                | 44   |
| 4-2 ผลของการดูดซับฟังกชันต่อประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะ                                                                                                          | 45   |
| 4-3 โครงร่างผลึกของตัวกลางดูดซับ (XRD)                                                                                                                              | 47   |
| 4-4 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับของก๊าซไนโตรเจนของตัวกลางดูดซับ                                                                                                         | 48   |
| 4-5 สเปกตรัม FT-IR ของ GO, GO-SP, และ GO-SP-A-SiO <sub>2</sub>                                                                                                      | 49   |
| 4-6 ความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวดูดซับ GO-SP, GO-SP-SiO <sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO <sub>2</sub>                                                                   | 50   |
| 4-7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)                                                                                                             | 51   |
| 4-8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)                                                                                                             | 52   |
| 4-9 สมบัติแม่เหล็ก SP, GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> , GO-SP และ GO-SP-SiO <sub>2</sub>                                                                                  | 53   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่                                                                                                                                                                    | หน้า |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 4-10 ผลของระยะเวลาต่อการดูดซับยาปฏิชีวนะบนตัวกลางดูดซับ GO-SP, GO-SP-SiO <sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO <sub>2</sub>                                                        | 54   |
| 4-11 ความสัมพันธ์เชิงเส้นของข้อมูลการดูดซับกับสมการจลนพลศาสตร์อันดับ 2 เสมือน                                                                                             | 55   |
| 4-12 โครงสร้างและการแตกตัวของ OTC และ SMX                                                                                                                                 | 56   |
| 4-13 ประสิทธิภาพการดูดซับ SMX และ OTC บนตัวกลางดูดซับ GO-SP, GO-SP-SiO <sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO <sub>2</sub>                                                          | 58   |
| 4-14 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับยาปฏิชีวนะของตัวกลางดูดซับ                                                                                                         | 60   |
| 4-15 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมคาร์บอน (C1s) ออกซิเจน (O1s) และไนโตรเจน (N1s) ของตัวกลางดูดซับ GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> ก่อนและหลังการดูดซับ OTC | 61   |
| 4-16 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมคาร์บอน (C1s) และออกซิเจน (O1s) ของตัวกลางดูดซับ GO-SP-SiO <sub>2</sub> ก่อนและหลังการดูดซับ SMX                  | 63   |
| 4-17 กลไกการดูดซับ OTC ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นบนตัวกลางดูดซับ GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> ที่ pH 7                                                                               | 64   |
| 4-18 กลไกการดูดซับ SMX ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นบนตัวกลางดูดซับ GO-SP-SiO <sub>2</sub> ที่ pH 7                                                                                 | 64   |

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

|                          |                                                          |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|
| BET                      | = Brunauer-Emmett-Teller                                 |
| CIP                      | = Ciprofloxacin                                          |
| FT-IR                    | = Fourier Transform Infrared Spectrometer                |
| GO                       | = Graphene Oxide                                         |
| GO-SP                    | = Graphene Oxide with Magnetic                           |
| GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> | = Graphene Oxide with Magnetic Modified Silica and Amino |
| OTC                      | = Oxytetracycline                                        |
| SMX                      | = Sulfamethoxazole                                       |
| TEM                      | = Transmission Electron Microscopy                       |
| VSM                      | = Vibrating Sample Magnetometer                          |
| XPS                      | = X-ray Photoelectron microscopy                         |
| XRD                      | = Powder X-ray Diffraction                               |

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในช่วงศตวรรษที่ผ่านมาได้มีการคิดค้นสารเคมีชนิดใหม่มากมาย เพื่อเพิ่มผลผลิตทางการเกษตรและอุตสาหกรรม ตลอดจนสารเคมีการแพทย์และเภสัชกรรมอันนำไปสู่คุณภาพชีวิตที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้และทิ้งสารเคมีเหล่านี้อย่างไม่ถูกต้อง นำไปสู่ผลกระทบต่อสุขภาพมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคกระบวนการวัดรวมถึงกระบวนการแยกและระบุชนิดของสารเคมีตกค้างปริมาณน้อยในสิ่งแวดล้อม ทำให้สามารถตรวจวัดสารเคมีตกค้างที่มีระดับความเข้มข้นต่ำกว่าหนึ่งในล้านล้านส่วน (part per trillion (ppt); ng/L) ได้ จึงพบว่าปัจจุบันมีการตกค้างของจุลมลสารชนิดใหม่ (emerging micropollutants) หลายชนิดในอาหาร เนื้อเยื่อ นํ้านม และสิ่งแวดล้อม ซึ่งครอบคลุมแหล่งน้ำต่าง ๆ ทั้งแหล่งน้ำผิวดินและใต้ดิน รวมถึงระบบบำบัดน้ำเสียชุมชนและอุตสาหกรรม ดิน และอากาศ โดยจุลมลสารชนิดใหม่เหล่านี้สามารถแพร่กระจายลงสู่สิ่งแวดล้อมผ่านจากกิจกรรมในบ้านเรือน อุตสาหกรรม และเกษตรกรรม เช่น ผลิตภัณฑ์ยา สารเร่งการเจริญเติบโต ยาและวัคซีนในการเลี้ยงปศุสัตว์

สารตกค้างจากยา (pharmaceutical residues) เป็นสารเคมีออกฤทธิ์ทางยาที่ตกค้างอยู่ในแหล่งน้ำต่าง ๆ ในชุมชนและตามธรรมชาติ โรงงานอุตสาหกรรมผลิตยาเป็นแหล่งปล่อยสารตกค้างจากยาที่สำคัญ เนื่องจากมีน้ำทิ้งที่มีความเข้มข้นของสารตกค้างจากยาในระดับสูง (มิลลิกรัมต่อลิตร) โรงพยาบาลซึ่งมีการใช้ยาและสารฆ่าเชื้อโรคหลายชนิด เช่น กลุ่มสารประกอบแอลกอฮอล์ (alcohol) กลุ่มสารประกอบแอลดีไฮด์ (aldehyde) สารฆ่าเชื้อชีวภาพ (bio-disinfectant) และสารปฏิชีวนะในกลุ่ม fluoroquinolones เป็นต้น ทั้งสำหรับการรักษาพยาบาล การทำความสะอาดเครื่องมืออุปกรณ์ ตลอดจนการรักษาความสะอาดในอาคารต่าง ๆ จะพบสารตกค้างจากยาในน้ำเสียปริมาณสูงเช่นกัน ส่วนน้ำเสียจากแหล่งชุมชนที่ไหลมารวมกันเพื่อรอการบำบัดมีปริมาณสารตกค้างจากยาในระดับไมโครกรัมต่อลิตร แม้ความเข้มข้นจะต่ำกว่าน้ำทิ้งจากโรงงานผลิตยาอย่างมากแต่ก่อให้เกิดปัญหาต่อระบบบำบัดน้ำเสียได้ จากการศึกษาในอดีตพบว่าสารตกค้างจากยาสามารถลดประสิทธิภาพการทำงานของระบบบำบัดน้ำเสียได้มากกว่าร้อยละ 97 [1] นอกจากนี้ในหลายประเทศ เช่น สวีเดน [2] ฟินแลนด์ [3] ไต้หวัน [4] จีน [5] มีการตรวจพบการแพร่กระจายของสารตกค้างจากยาสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติและในระบบน้ำประปาในระดับความเข้มข้นนาโนกรัมต่อลิตร

เนื่องด้วยสารตกค้างจากยาเหล่านี้มีวงแหวนแอโรแมติกเป็นองค์ประกอบและภายในโมเลกุลมีอะตอมของธาตุคลอรีน ได้แก่ diclofenac และ clofibric acid, ธาตุฟลูออรีน ได้แก่ ciprofloxacin และ ofloxacin และ/หรือมีเฮเทอโรไซคลิกไนโตรเจน (heterocyclic nitrogen) ได้แก่ ciprofloxacin, ofloxacin, sulfamethoxazole และ carbamazepine ทำให้สารกลุ่มนี้ย่อยสลายในธรรมชาติหรือกระบวนการทางชีวภาพได้ยาก มีงานวิจัยหลายงานยืนยันตรงกันว่าโรงบำบัดน้ำเสียทั่วไปในปัจจุบันที่ใช้เทคโนโลยีทางชีวภาพ (biological treatment) ร่วมกับการบวนการทางเคมีและฟิสิกส์ สามารถกำจัดสารตกค้างจากยาข้างต้นได้น้อยมากหรือมีประสิทธิภาพการกำจัด (removal efficiency) ต่ำ [6, 7] อีกทั้งกระบวนการทางเคมี-ฟิสิกส์ เช่น กระบวนการออกซิเดชัน-รีดักชัน ริเวอร์สออสโมซิสเมมเบรน โฟโตไลซิส ยังมีข้อจำกัดด้านสภาพการทำงาน ความต้องการพลังงานและต้นทุนค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นทำให้กระบวนการดูดซับซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กำจัดสารอินทรีย์ในน้ำโดยทั่วไป ต้องการพลังงานน้อย และมีประสิทธิภาพสูง น่าจะเป็นกระบวนการที่เหมาะสมในการช่วยแยกสารนี้ออกจากน้ำได้ดี

ปัจจุบันตัวกลางดูดซับที่นิยมใช้ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ อย่างไรก็ตาม ถ่านกัมมันต์ยังคงเป็นตัวกลางดูดซับที่ยังมีข้อจำกัดหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการไม่สามารถคัดเลือก (selectivity) สารเป้าหมายในการดูดซับเพื่อลดผลกระทบจากการแย่งชิงพื้นที่ผิวจากสารอื่นๆ ที่มีใช้เป้าหมายและไม่มีอันตรายทำให้อายุการใช้งานของถ่านกัมมันต์สั้นลง และมีความเป็นไปได้ต่ำในการพัฒนาเพื่อนำสารตกค้างจากยาในน้ำเสียกลับมาใช้ประโยชน์ในฐานะสารเคมีอีกครั้งหนึ่ง นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ยังมีสมบัติไม่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพที่ต้องการการเผาที่ใช้ความร้อนสูงซึ่งอาจส่งผลต่อสารที่มีธาตุแฮโลเจนอยู่ในโมเลกุล ซึ่งสามารถทำให้เกิดสารพลอยได้ที่เป็นพิษสูงขึ้น เช่น ไดออกซิน ฟูราน เป็นต้น ดังนั้น การพัฒนาตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติการคัดเลือกมลสารสูงและสามารถชะละลายนำกลับสารตกค้างจากยามาใช้ประโยชน์อีกครั้งน่าจะเป็นประโยชน์ต่อวงการอุตสาหกรรมและสิ่งแวดล้อม

ตัวกลางดูดซับที่เป็นวัสดุซิลิกาเป็นตัวดูดซับที่มีลักษณะเด่นในด้านการสามารถดัดแปรเพิ่มเติมสมบัติของพื้นที่ผิวได้ง่าย โดยตัวดูดซับชนิดซิลิกาสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งแบบรูปพรุนและแบบอนุภาคขนาดเล็กซึ่งสามารถดัดแปลงฟังก์ชันให้เหมาะสมต่อการดูดซับทำให้ตัวดูดซับประเภทนี้มีสมบัติการคัดเลือกการดูดซับสูง ทำให้ได้ความบริสุทธิ์ของมลสารที่ถูกดูดซับสูงและสามารถชะละลายนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้การปรับปรุงประสิทธิภาพการดูดซับของมลสารโดยหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆ สามารถทำได้ง่ายโดยอาศัยข้อมูลจากการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและเคมี เช่น พื้นที่ผิว สภาพประจุบนพื้นผิว ขนาดรูพรุน ความชอบน้ำ และโครงสร้างผลึก เป็นต้น จากการสืบค้นงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าตัวดูดประเภทเมโซพอร์ซิลิกา (mesoporous silica) มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารตกค้างจากยาในน้ำหลายชนิด [8-11]

กราฟีนออกไซด์ (graphene oxide) เป็นวัสดุกลุ่มคาร์บอน (carbonaceous material) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาใช้เป็นตัวกลางดูดซับ เนื่องจากคุณสมบัติเด่นคือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) สูง พื้นผิวมีความชอบน้ำ (hydrophilic surface) และมีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายชนิดบนพื้นผิว เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่เอพอกซี หมู่คาร์บอนิล และหมู่คาร์บอกซิลที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับมลสารได้ดี ซึ่งจากงานศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่า มีการศึกษาเกี่ยวกับการใช้กราฟีนออกไซด์ในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำ [12-14] กำจัดสี [15, 16] และสารอินทรีย์อื่นๆ เช่น อีวิมิกแอซิด [17] และอนุพันธ์ของฟีนอล และกำจัดสารตกค้างจากยา เช่น tetracycline oxytetracycline and doxycycline [18] เป็นต้น สำหรับกลไกในการดูดซับสารตกค้างจากยา พบว่า อันตรกิริยาแบบไพ-ไพ ( $\pi$ - $\pi$  Interaction) ระหว่างโครงสร้างวงแหวนของสารตกค้างจากยากับเซลล์หกเหลี่ยมบนโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ คาดว่าเป็นกลไกหลักในการดูดซับ

นอกจากนี้ในช่วง 1-2 ปีที่ผ่านมา ได้มีการพัฒนาตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิต (composite materials) โดยเป็นการรวมจุดเด่นของเมโซพอร์ซิลิกา เหล็กออกไซด์ และกราฟีนออกไซด์ เพื่อใช้งานเป็นตัวกลางดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยา หรือใช้เป็นตัวนำพา (drug carrier) [19-23] ดังนั้น วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาการกำจัดสารตกค้างจากยาหลายชนิดที่ละลายในน้ำผ่านการดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิต คือ กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กและมีการดัดแปรพื้นผิวและรูพรุนให้มีลักษณะสมบัติเหมาะสมสำหรับการดูดซับแบบคัดเลือกของสารตกค้างจากยา โดยต่อดัดด้วยซิลิกา (GO-SP-SiO<sub>2</sub>) และซิลิการ่วมกับหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ (GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>) เปรียบเทียบกับตัวกลางดูดซับแบบกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กตั้งต้น (pristine GO-SP) การทดลองการดูดซับมุ่งเน้นการศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ได้แก่ จลนพลศาสตร์การดูดซับ ไอโซเทอมการดูดซับ และผลของความเป็นกรด-ด่าง เพื่อใช้อธิบายกลไกการดูดซับและความสัมพันธ์ของโครงสร้างของสารตกค้างจากยากับโครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันของตัวกลางดูดซับ ซึ่งในงานวิจัยนี้ ทำการศึกษาสารตกค้างจากยาปฏิชีวนะ (antibiotic) จำนวน 2 กลุ่ม เช่น กลุ่มเตตระไซคลิน (Tetracyclines) และกลุ่มซัลฟานาไมด์ (Sulfanamides) เนื่องจากเป็นกลุ่มยาที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายทั้งในการรักษามนุษย์และสัตว์ และมีงานวิจัยในต่างประเทศได้รายงานว่ามีแนวโน้มที่จะเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและเกิดการสะสมในสิ่งมีชีวิตตามธรรมชาติ (Bioaccumulation)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

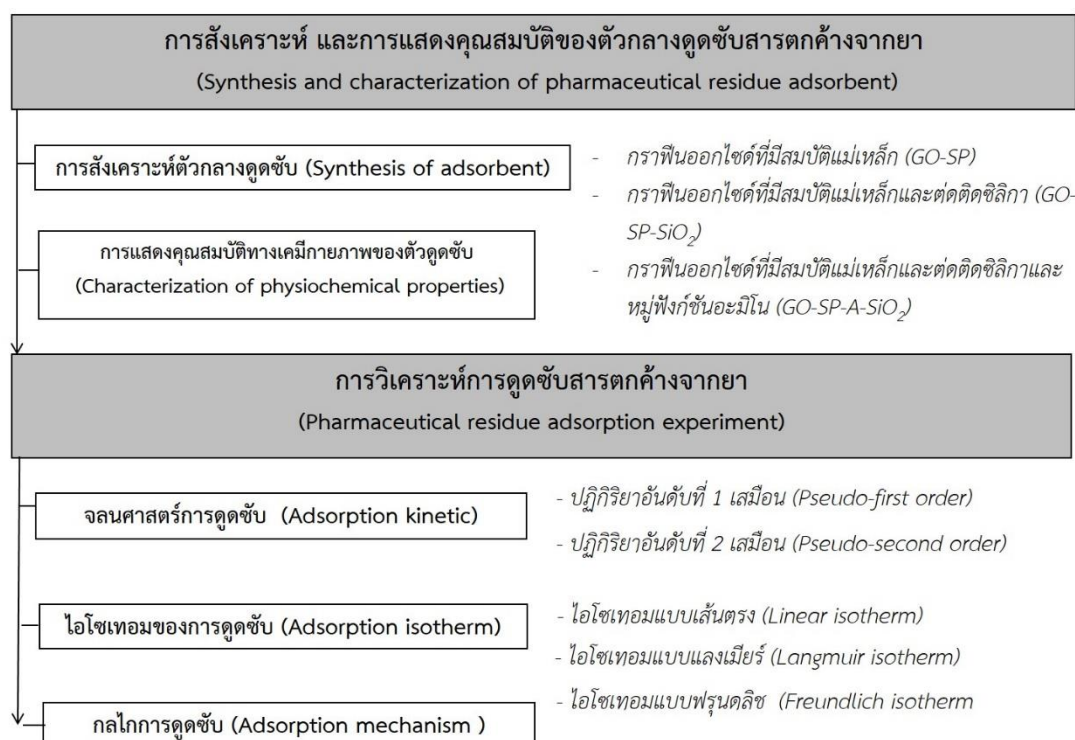
- 1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กแตกต่างกัน 3 ชนิด คือ กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กตั้งต้น (GO-SP) ตัวกลางดูดซับคอมโพสิตเมโซพอร์ซิลิกากราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก (GO-SP-SiO<sub>2</sub>) และตัวกลางดูดซับ

คอมโพสิตเมโซพอร์ซิลิกากราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กและดูดซับด้วยหมู่อะมิโน (GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>)

- 1.2.2 เพื่อศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดยาปฏิชีวนะโดยตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่มีการดัดแปร เปรียบเทียบกับตัวกลางดูดซับแบบดั้งเดิม ได้แก่ จลนพลศาสตร์การดูดซับ ไอโซเทอมการดูดซับ และผลของความเป็นกรด-ด่าง
- 1.2.3 เพื่อศึกษากลไกการดูดซับยาปฏิชีวนะโดยตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ดำเนินการที่คณะวิทยาศาสตร์ พลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ วิทยาเขตระยอง การทดลองเป็นแบบทีละเท (Batch) โดยขั้นตอนและกระบวนการดังกล่าวแสดงให้เห็นจากแผนผังการทดลองรูปที่ 1-1 ซึ่งการทดลองแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนดังนี้คือ 1) การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ 2) การศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ และ 3) การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ ได้แก่ จลนพลศาสตร์ ไอโซเทอมการดูดซับ และผลกระทบของความเป็นกรด-ด่าง



รูปที่ 1-1 แผนภาพแสดงวิธีดำเนินการวิจัย

#### 1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ได้ตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กต้นแบบ
- 1.4.2 ทราบความสามารถในการดูดซับยาปฏิชีวนะของตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีคุณสมบัติแม่เหล็ก
- 1.4.3 ทราบกลไกการดูดซับที่สำคัญและสามารถนำข้อมูลมาใช้ในการดูดซับสารตกค้างจากยาได้จริงและนำไปประยุกต์ใช้ในแหล่งปนเปื้อนได้

## บทที่ 2

### การทบทวนวรรณกรรม

#### 2.1 สารปฏิชีวนะ (Antibiotics)

สารปฏิชีวนะมาจากภาษาอังกฤษว่าแอนติไบโอติกส์ (Antibiotic) หมายถึง สารเคมีที่ผลิตจากสิ่งมีชีวิตชนิดหนึ่ง แต่มีผลยับยั้งการเจริญของสิ่งมีชีวิตอีกชนิดหนึ่ง ยาปฏิชีวนะชนิดแรกที่มนุษย์รู้จักและนำมาใช้ในการรักษาค้นพบโดยอเล็กซานเดอร์เฟลมมิง ในปี ค.ศ. 1929 จากการสังเกตว่าในจานอาหารซึ่งเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียสแตฟฟีโลคอคคัสไวก์และมีเชื้อราปนเปื้อนนั่น เชื้อแบคทีเรียจะไม่สามารถเจริญบริเวณรอบๆเชื้อราดังกล่าวได้ อเล็กซานเดอร์เฟลมมิงจึงได้คิดว่าเชื้อราจะต้องมีการผลิตสารบางอย่าง แล้วหลั่งออกมารอบๆซึ่งสามารถยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียได้ ต่อมาสารนี้ได้ชื่อว่า “เพนนิซิลลิน (Penicillin)” ตามชื่อเชื้อราที่ผลิตสารนี้ที่ชื่อว่า *Pennicillium notatum* หลังจากค้นพบเพนนิซิลลิน ก็มีการค้นพบสารยับยั้งแบคทีเรียชนิดใหม่ๆ ขึ้นจากพืช สัตว์ และจุลินทรีย์อื่นๆ อีกมากมายทั้งที่เป็นแบคทีเรียและเชื้อรา บางชนิดก็ผลิตขึ้นมาจากกรรมวิธีทางเคมีทั้งหมด หรือใช้กรรมวิธีทางเคมีในการดัดแปลงบางส่วนของสารปฏิชีวนะจากธรรมชาติ

#### 2.2 สารตกค้างจากยา (Pharmaceutical residues)

สารตกค้างจากยา (pharmaceutical residues) เป็นสารเคมีออกฤทธิ์ทางยาที่ตกค้างอยู่ในแหล่งน้ำต่าง ๆ ในชุมชนและตามธรรมชาติ โรงงานอุตสาหกรรมผลิตยาเป็นแหล่งปล่อยสารตกค้างจากยาที่สำคัญ เนื่องจากมีน้ำทิ้งที่มีความเข้มข้นของสารตกค้างจากยาในระดับสูง (มิลลิกรัมต่อลิตร) โรงพยาบาลซึ่งมีการใช้ยาและสารฆ่าเชื้อโรคหลายชนิด เช่น กลุ่มสารประกอบแอลกอฮอล์ (alcohol) กลุ่มสารประกอบแอลดีไฮด์ (aldehyde) สารฆ่าเชื้อชีวภาพ (bio-disinfectant) และสารปฏิชีวนะในกลุ่ม fluoroquinolones เป็นต้น ทั้งสำหรับการรักษาพยาบาล การทำความสะอาดเครื่องมืออุปกรณ์ ตลอดจนการรักษาความสะอาดในอาคารต่าง ๆ จะพบสารตกค้างจากยาในน้ำเสียปริมาณสูงเช่นกัน ส่วนน้ำเสียจากแหล่งชุมชนที่ไหลมารวมกันเพื่อรอการบำบัดมีปริมาณสารตกค้างจากยาในระดับไมโครกรัมต่อลิตร แม้ความเข้มข้นจะต่ำกว่าน้ำทิ้งจากโรงงานผลิตยาอย่างมากแต่ก่อให้เกิดปัญหาต่อระบบบำบัดน้ำเสียได้ จากการศึกษาในอดีตพบว่าสารตกค้างจากยาสามารถลดประสิทธิภาพการทำงานของระบบบำบัดน้ำเสียได้มากกว่าร้อยละ 97 [1] นอกจากนี้ในหลายประเทศ เช่น สวีเดน [2] ฟินแลนด์ [3] ไต้หวัน [4] จีน [5] มีการตรวจพบการแพร่กระจายของสารตกค้างจากยาสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติและในระบบน้ำประปาในระดับความเข้มข้นนาโนกรัมต่อลิตร ในปัจจุบันข้อมูล

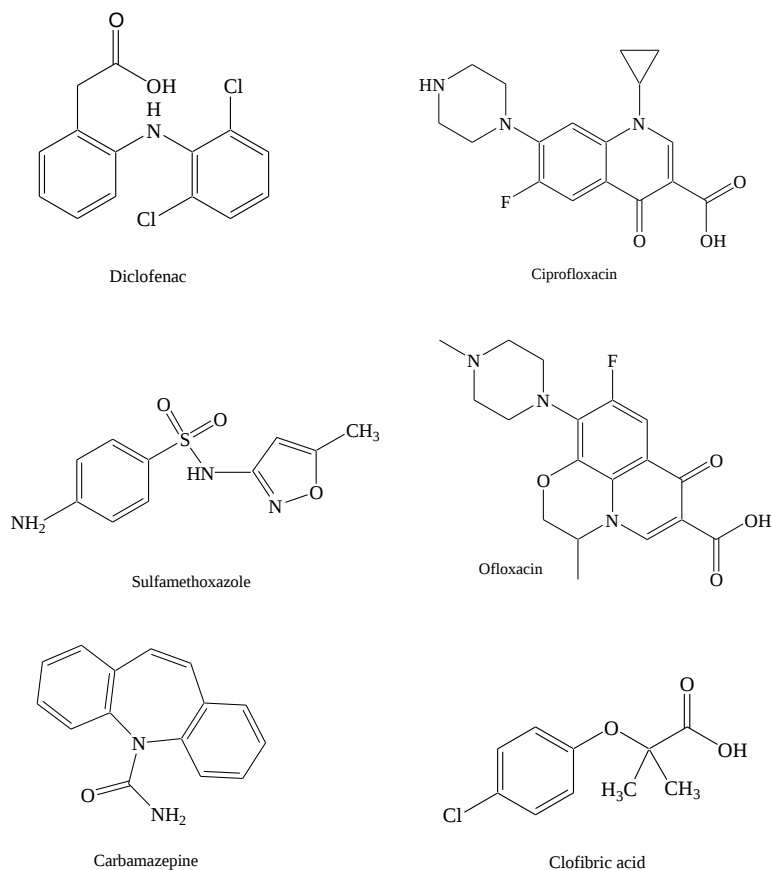
สภาพการณ์และองค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับสารตกค้างจากยาในสิ่งแวดล้อมยังมีอยู่อย่างจำกัด กล่าวคือ การศึกษาความเป็นไป (occurrence and fate) ของสารตกค้างจากยามีเพียงบางชนิดที่สามารถตรวจวิเคราะห์ได้ ส่วนองค์ความรู้สำหรับกระบวนการกำจัดและควบคุมโดยมากยังอยู่เพียงในระดับเริ่มต้นเท่านั้น ซึ่งความรู้เหล่านี้ยังไม่เพียงพอที่จะนำไปสู่การพัฒนากลยุทธ์การจัดการเชิงบูรณาการรวมถึงการพัฒนานวัตกรรมในการกำจัดสารตกค้างจากยาเหล่านั้น ดังนั้นการพัฒนาเทคโนโลยีการกำจัดสารตกค้างจากยาออกจากร่างกายของโรงงานอุตสาหกรรมผลิตยาและโรงพยาบาล ตลอดจนน้ำเสียจากชุมชนเพื่อป้องกันอันตรายที่จะเกิดขึ้นกับระบบนิเวศน์ (ecosystem) ในแหล่งน้ำธรรมชาติ ยกตัวอย่างเช่น การดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับ การออกซิเดชันขั้นสูง เทคโนโลยีเมมเบรน เป็นต้น โดยอาศัยองค์ความรู้การกำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำ น้ำดื่ม และน้ำทิ้ง

เป็นที่น่าเสียดายที่ในประเทศไทยยังไม่มี การตรวจวิเคราะห์หาปริมาณสารตกค้างจากยาในน้ำเสียจากแหล่งต่าง ๆ และในแหล่งน้ำตามธรรมชาติ จึงไม่สามารถอ้างอิงชนิดและปริมาณของสารตกค้างจากยาที่ใกล้เคียงกับสถานการณ์ในประเทศไทยได้ ตารางที่ 2-1 แสดงตัวอย่างสารตกค้างจากยาที่ตรวจพบบ่อยและมีปริมาณมากในน้ำเสียที่โรงพยาบาลและในแหล่งน้ำธรรมชาติ และโครงสร้างของสารตกค้างจากยาบางชนิดแสดงในรูปที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 ตัวอย่างสารตกค้างจากยาที่มีการศึกษาความเป็นไปในแหล่งน้ำต่างๆ ในต่างประเทศ [6]

| No. | Therapeutic class                                    | Pharmaceutical   | Molecular weight | pK <sub>a</sub>   | Concentration (ng/L) |
|-----|------------------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|----------------------|
| 1   | Analgesics and anti-inflammatory drug                | Acetaminophan    | 151.20           | 9.38              | 7,100-11,400         |
| 2   |                                                      | Diclofenac       | 296.15           | 4.20              | 680-5,500            |
| 3   |                                                      | Ibuprofen        | 206.23           | 4.40              | 14,600-31,300        |
| 4   |                                                      | Ketoprofen       | 254.29           | 4.45              | 700-1,200            |
| 5   |                                                      | Naproxen         | 230.27           | 4.15              | 1,100-5,200          |
| 6   | Antibiotics                                          | Ciprofloxacin    | 331.35           | 6.38              | 170-860              |
| 7   |                                                      | Ofloxacin        | 348.21           | 5.97, 8.87        | 890-31,700           |
| 8   |                                                      | Sulfamethoxazole | 253.27           | n.d. <sup>1</sup> | 400-2,000            |
| 9   |                                                      | Trimethoprim     | 290.32           | 6.60              | 550-1,900            |
| 10  | Anti-epileptic drug                                  | Carbamazepine    | 236.27           | 13.90             | 2,100-6,300          |
| 11  | Herbicide                                            | Clofibric acid   | 214.50           | n.d.              | 360-1,600            |
| 12  | Lipid regulator and chloesterol lowering statin drug | Bezafibrate      | 361.83           | 3.61              | 1,900-29,800         |
| 13  |                                                      | Gemfibrozil      | 250.34           | 4.70              | 1,000-6,800          |

<sup>1</sup> n.d. means no data.



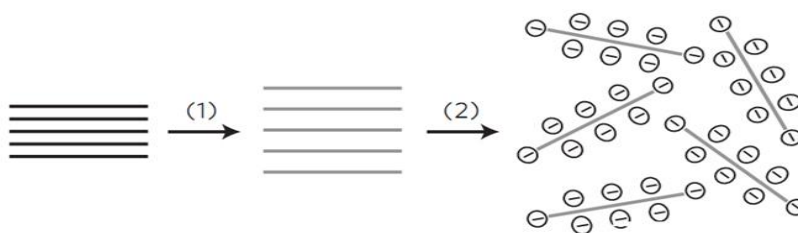
**รูปที่ 2-1** โครงสร้างทางเคมีของสารตกค้างจากยาพบบ่อยในแหล่งน้ำต่างๆ และกำจัดได้ยาก ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ

เนื่องด้วยสารตกค้างจากยาเหล่านี้มีวงแหวนแอโรแมติกเป็นองค์ประกอบและภายในโมเลกุลมีอะตอมของธาตุคลอรีน ได้แก่ diclofenac และ clofibric acid, ธาตุฟลูออรีน ได้แก่ ciprofloxacin และ ofloxacin และ/หรือมีเฮเทอโรไซคลิกไนโตรเจน (heterocyclic nitrogen) ได้แก่ ciprofloxacin, ofloxacin, sulfamethoxazole และ carbamazepine ทำให้สารกลุ่มนี้ย่อยสลายในธรรมชาติหรือกระบวนการทางชีวภาพได้ยาก มีงานวิจัยหลายงานยืนยันตรงกันว่า โรงบำบัดน้ำเสียทั่วไปในปัจจุบันที่ใช้เทคโนโลยีทางชีวภาพ (biological treatment) ร่วมกับกระบวนการทางเคมีและฟิสิกส์ สามารถกำจัดสารตกค้างจากยาข้างต้นได้น้อยมากหรือมีประสิทธิภาพการกำจัด (removal efficiency) ต่ำ [6, 7] โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารตกค้างจากยาที่อยู่ในโมเลกุลมีอะตอมของธาตุคลอรีน ได้แก่ diclofenac และ clofibric acid หรือมีเฮเทอโรไซคลิกไนโตรเจน (heterocyclic nitrogen) ได้แก่ ciprofloxacin, ofloxacin, sulfamethoxazole และ carbamazepine (รูปที่ 1) จะถูกย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ได้ยาก สารตกค้างจากยาหลายชนิดข้างต้นมีฤทธิ์เป็นกรดหรือมีหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ซึ่งเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ที่ใช้ในกระบวนการบำบัดทางชีวภาพ แม้จะมีงานวิจัยบางกลุ่มระบุว่า membrane bioreactor (MBR)

สามารถกำจัดสารตกค้างจากยาหลายตัวในกลุ่มข้างต้นโดยมีประสิทธิภาพการกำจัดมากกว่า 70% [24, 25] แต่มีความเป็นไปได้ว่าปริมาณของโมเลกุลยาที่หายไปมีสาเหตุจากการดูดซับบนผิวของตะกอนจุลินทรีย์มากกว่าการย่อยสลาย [26]

## 2.3 ตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

กราฟีน (graphene) เป็นวัสดุกลุ่มคาร์บอน (carbonaceous material) ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนแบบหกเหลี่ยมเรียงในแนบระนาบ 2 ระนาบ กราฟีนมีความแข็งแรง ทำให้สามารถทนต่อการบิดงอหรือพับได้โดยไม่เกิดความเสียหายต่อโมเลกุล สมบัติทางฟิสิกส์ที่โดดเด่นของกราฟีนคือ มีความสามารถในการนำความร้อนสูง นำไฟฟ้าดีกว่าทองแดง 4 เท่า จึงมีพัฒนาใช้กราฟีนเป็นตัวเก็บพลังงาน โดยใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีทางเคมี เริ่มต้นด้วยการใช้กรดแก่หรือตัวออกซิแดนท์มาออกซิไดส์แกรไฟต์ได้เป็น “กราฟไฟต์ออกไซด์” ซึ่งกลุ่มของออกไซด์, ไฮดรอกซิล, คาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลจะเข้าไปแทรกและเกาะเต็มระนาบพื้นผิวในแต่ละชั้นของแกรไฟต์ ทำให้แต่ละชั้นของแกรไฟต์กว้างขึ้นและลดแรงวนเตอร์วาลส์ระหว่างชั้นหากกราฟไฟต์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแรงเพียงนิดเดียวเช่นด้วยการใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ก็สามารถหลุดลอกออกเป็น “กราฟีนออกไซด์” (graphene oxide) (รูปที่ 2-2) ซึ่งมีสมบัติเป็น hydrophilic ละลายได้ดีในน้ำแต่ไม่นำไฟฟ้า และสามารถรีดิวซ์ด้วยสารรีดักแทนซ์ เช่น ไฮดราซีนไฮเดรต ได้เป็น “รีดิวซ์กราฟีน” (reduced graphene oxide) ซึ่งสามารถรองและกระจายตัวได้ดีบนวัสดุสารรองรับ ใช้เป็นฟิล์มบางนำไฟฟ้า เช่น กระดาษนำไฟฟ้า (conducting graphene paper)

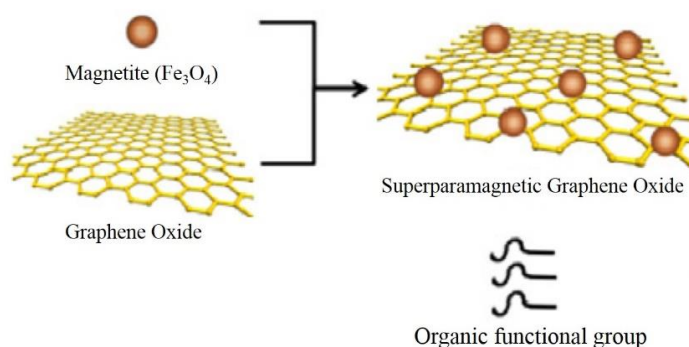


รูปที่ 2-2 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรไฟีน (1) ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้กราฟไฟต์ออกไซด์ (2) การใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ในน้ำทำให้ชั้นของกราฟไฟต์ออกไซด์หลุดลอกได้กราฟีนออกไซด์ [27]

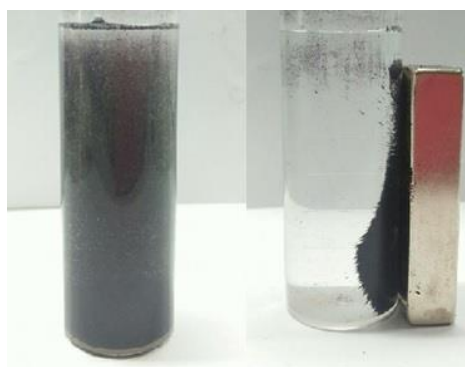
กราฟีนออกไซด์ (graphene oxide) มีคุณสมบัติเด่นคือ พื้นผิวมีความชอบน้ำ (hydrophilic surface) และมีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายชนิดบนพื้นผิว เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่อีพอกซี หมู่คาร์บอนิล และหมู่คาร์บอกซิล จากคุณสมบัติดังกล่าวทำให้กราฟีนออกไซด์มีคุณสมบัติเหมาะจะนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ ซึ่งจากงานศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่า มีการศึกษา

เกี่ยวกับการใช้กราฟีนออกไซด์ในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำ เช่น Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Co [33-33] กำจัดสี [34-37] และกำจัดสารตกค้างจากยา เช่น tetracycline oxytetracycline and doxycycline [38] และสารอินทรีย์อื่นๆ เช่น อีพิกแอซิด [39] และอนุพันธ์ของฟีนอล เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม กราฟีนออกไซด์มีอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งทำให้เกิดปัญหาในการแยกตัวกลางดูดซับชนิดกราฟีนออกไซด์ออกจากน้ำ ทำให้มีงานวิจัยหลายงานได้ทำการศึกษาโดยทำให้กราฟีนออกไซด์มีสมบัติแม่เหล็ก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแยกในการใช้งาน ซึ่งมีวิธีการสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น 1) อิมเพรคเนชันของสารประกอบเหล็ก เช่น เหล็กซัลเฟต เหล็กคลอไรด์ บนกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ [28, 29] และ 2) การตรึงอนุภาคแมกนีไทต์ คอลลอยด์ด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ เช่น หมู่ไทออล แล้วเคลือบด้วยกราฟีนออกไซด์ [30] เป็นต้น จากการเปรียบเทียบโครงสร้างและสมบัติกายภาพและเคมีของอนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละงานวิจัยพบว่า วิธีที่น่าจะเหมาะสมสำหรับใช้เตรียมเป็นวัสดุดูดซับคือ อิมเพรคเนชันของสารประกอบเหล็ก เช่น เหล็กซัลเฟต เหล็กคลอไรด์ บนกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ (รูปที่ 2-3)



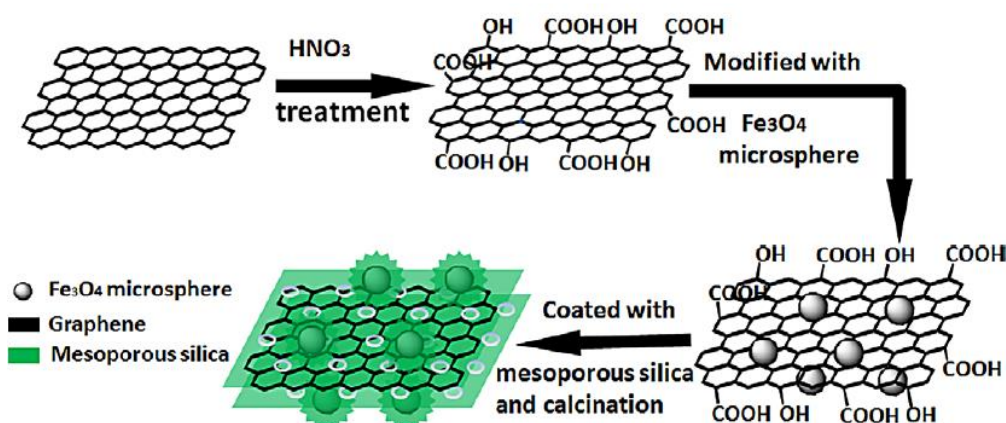
รูปที่ 2-3 แผนภาพการอิมเพรคเนชันของสารประกอบเหล็กบนกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ (ดัดแปลงจาก [28])



รูปที่ 2-4 ประสิทธิภาพในการแยกออกจากน้ำของกราฟีนออกไซด์ที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ

นอกจากนี้ เพื่อเพิ่มรูพรุนให้มีพื้นที่ผิวมากยิ่งขึ้น และช่วยในการกระจายตัวในวัฏภาคสารละลาย จึงได้มีการพัฒนาตัวกลางแบบคอมโพสิตขึ้น คือ รวมเอาจุดเด่นของกราฟีนออกไซด์ แมกนีไทต์ และเมโซพอร์ซิลิกา (mesoporous silica) เข้าด้วยกัน เนื่องจากเมโซพอร์ซิลิกาชนิด HMS และ SBA-15 เป็นวัสดุซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงในช่วง 600 ถึง 1,200 ตารางเมตร/กรัม โครงสร้างประกอบด้วยรูพรุนทรงกระบอก มีประมาตรรูพรุนสูง ซึ่งมีความเหมาะสมในการเก็บกักสารไวภายใน จึงทำให้นักวิจัยในปัจจุบันได้นำมาประยุกต์ใช้ตัวรองรับ (support) ของเปปไทด์หรือยาต่างๆ มากยิ่งขึ้น [19-21] และเป็นตัวดูดซับ (adsorbent)

การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิตดังกล่าวทำได้หลายวิธี เช่น วิธีที่ 1 สังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ตั้งต้น อิมเพคเนชันของสารประกอบเหล็ก เช่น เหล็กซัลเฟต เหล็กคลอไรด์ บนกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ได้เป็นกราฟีนออกไซด์ที่มีคุณสมบัติแม่เหล็ก จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อเพื่อให้ติดกับเมโซพอร์ซิลิกาโดยใช้วิธีโซล-เจล (sol-gel method) ร่วมกับการให้ความร้อนในภาวะที่มีน้ำ (hydrothermal treatment) ส่วนประกอบที่สำคัญอยู่ 3 ส่วนคือ แหล่งซิลิกา (silica source) สารก่อโครงสร้าง (structure-directing agent) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) และใช้กรด/เบสในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแหล่งซิลิกาและคอนเดนเซชัน (condensation) เพื่อเชื่อมต่อซิลิกาด้วยพันธะซิลอกเซน ( $\text{Si-O-Si}$ , siloxane bond) จนเกิดเป็นโครงสร้างซิลิกาที่ต้องการ วิธีที่ 2 การเตรียมอนุภาคแมกนีไทต์ขนาดนาโนก่อน จากนั้นทำการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาเคลือบอนุภาคแมกนีไทต์ วัสดุที่ได้มีลักษณะเป็น core-shell structure จากนั้นมาทำการเคลือบด้วยกราฟีนออกไซด์ เป็นต้น

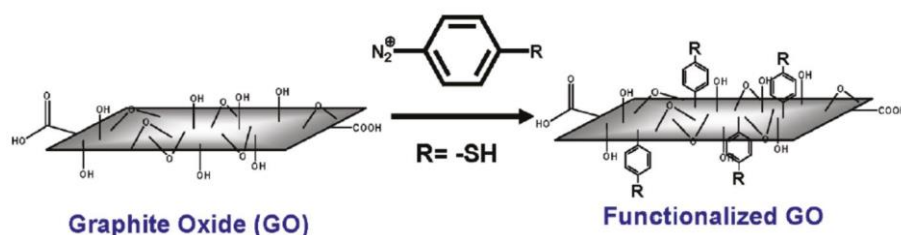


รูปที่ 2-5 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิตระหว่างกราฟีนออกไซด์ แมกนีไทต์และเมโซพอร์ซิลิกา [19]

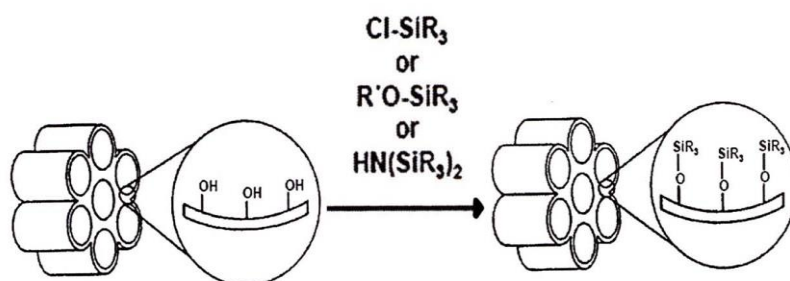
เพื่อให้การกำจัดมลสารในน้ำมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น การปรับปรุงประสิทธิภาพการดูดซับของมลสารโดยหมู่ฟังก์ชันชนิดต่าง ๆ สามารถทำได้ง่ายโดยอาศัยข้อมูลจากการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและเคมี เช่น พื้นที่ผิว สภาพประจุบนพื้นผิว ขนาดรูพรุน ความชอบน้ำ และโครงสร้างผลึก เป็นต้น จึงสามารถศึกษาเชิงลึกถึงปรากฏการณ์การดูดซับและผลของหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดต่อประสิทธิภาพการดูดซับมลสารต่าง ๆ รวมถึงกลไกและปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับมลสารที่สามารถนำมาเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในการออกแบบพื้นผิวและพัฒนาความสามารถในการกำจัดมลสารออกจากน้ำเสียต่อไปในอนาคต

การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่เป็นสารอินทรีย์บนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ทำให้สมบัติความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) และความเสถียรต่อความร้อนในภาวะที่มีน้ำ (hydrothermal stability) เพิ่มขึ้น ทั้งนี้การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์สามารถทำทั้งบนพื้นผิวของกราฟีนออกไซด์ หรือเมโซพอร์ซิลิกา ทั้งนี้วิธีที่นิยมใช้กันมี 2 แนวทาง คือ 1) วิธีทางอ้อม (indirect method) หรือการต่อติด (grafting) เป็นการนำตัวกลางสังเคราะห์ที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาซิลิเลชันกับไตรแอลคอกซีไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ (trialkoxysilane) ที่ต้องการในภาวะรีฟลักซ์ (reflux conditions) ของตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น โทลูอีน และ 2) วิธีทางตรง (direct method) หรือคอนเดนเซชันร่วม (co-condensation) เป็นการใส่ไตรแอลคอกซีไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่ต้องการพร้อมในขั้นตอนเดียวกับการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับตั้งต้น เช่น เมโซพอร์ซิลิกา ซึ่งจากการเปรียบเทียบงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใส่หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ด้วยการต่อติด (grafting) จะให้โครงสร้างเป็นระเบียบมากกว่า และสามารถปรับปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวได้ง่ายกว่า แต่มีจุดด้อยคือ การกระจายของหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ไม่สม่ำเสมอ พื้นที่ผิวลดต่ำลง และเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่อยู่ใกล้กัน สำหรับวิธีทางตรง (direct method) แม้ว่าจะให้การกระจายของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวได้ดี แต่มีข้อด้อยที่สำคัญคือ โครงสร้างของตัวกลางดูดซับมักถูกทำลายมากกว่า

จากการเปรียบเทียบโครงสร้างและสมบัติความพรุนของตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละงานวิจัยพบว่า วิธีที่น่าจะเหมาะสมสำหรับใช้เตรียมเป็นวัสดุตัวกลางดูดซับ คือ การเคลือบกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กด้วยเมโซพอร์ซิลิกา หรือสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กแล้วเคลือบด้วยกราฟีน ส่วนการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับแบบคอมโพสิตอาจทำได้โดยการต่อติด (grafting) ดังกล่าวแล้วข้างต้น



รูปที่ 2-6 แผนภาพอย่างง่ายของการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวของแกรไฟีนออกไซด์  
[30]



รูปที่ 2-7 แผนภาพอย่างง่ายของการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวของเมโซพอร์ซิลิกา

## 2.4 การดูดซับ (Adsorption)

กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่ใช้แยกสารที่ต้องการออกจากสารละลายของเหลวหรือก๊าซ โดยอาศัยหลักการการเคลื่อนย้ายมวลสารของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) จากวัฏภาคของเหลวหรือก๊าซไปยังวัฏภาคของแข็ง ซึ่งก็คือตัวดูดกลืน (Adsorbent) ทำให้เกิดการสะสมของตัวถูกดูดซับบนผิวของตัวกลางดูดซับ ปรากฏการณ์ดังกล่าวเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างมวลสารกับพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับแรงดึงดูดสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ แรงดึงดูดทางกายภาพ (Physisorption) และแรงดึงดูดทางเคมี (Chemisorption) แรงดึงดูดทางกายภาพนั้นจะเป็นแรงค่อนข้างอ่อนระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของมวลสาร และหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับ ส่วนแรงทางเคมีนั้นเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของมวลสาร และพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ กระบวนการดูดซับนี้จะไม่รวมถึงกระบวนการการตกตะกอนที่พื้นผิว (Surface precipitation process) หรือกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization process) ซึ่งถ้าหากไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่ากลไกที่ทำให้ความเข้มข้นของสารลดลงไปนั้นเกิดจากกระบวนการดูดซับ กระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน หรือจากกระบวนการอื่นๆ แล้ว อาจเรียกกระบวนการนี้ว่า sorption process

### 2.4.1 ลักษณะการดูดซับ

ลักษณะการดูดซับแบ่งเป็น 2 ลักษณะ คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

#### 1) การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)

การดูดซับทางกายภาพเป็นการดูดซับที่ค่อนข้างอ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น เป็นการดูดซับระหว่างตัวกลางดูดซับกับโมเลกุลของสารที่ต้องการดูดซับในสารละลายด้วยแรงทางกายภาพ โมเลกุลของสารจะยึดติดแน่นบนพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวกลางดูดซับ ถ้าตัวกลางดูดซับมีความพรุนสูง ของเหลวหรือก๊าซที่ควบแน่นนั้นจะซึมผ่านเข้าสู่ช่องว่างภายในของตัวกลางดูดซับได้ ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิปกติ แต่เมื่อลดความดันหรือเพิ่มอุณหภูมิของระบบจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง เกิดการผันกลับได้ (reversible interaction) สามารถเกิดการคายซับ (Desorption) ภายใต้อุณหภูมิเดียวกัน

#### 2) การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวกลางดูดซับกับโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ มีพันธะเคมีเป็นแรงในการดูดซับ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมใหม่เป็นสารประกอบใหม่ขึ้นมา โดยมักเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible) พันธะที่เกิดขึ้นจะมีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนหรือมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน การดูดซับทางเคมีต้องอาศัยพลังงานกระตุ้น การดูดซับลักษณะนี้อัตราการดูดซับจะขึ้นกับอุณหภูมิ

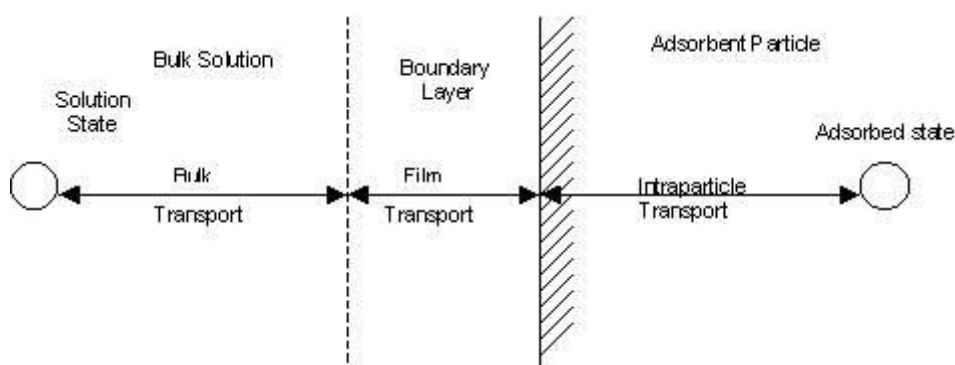
#### 3) กลไกการดูดซับและอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of Molecule Transfer)

อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of molecule transfer) หรืออัตราการดูดซับมีความสำคัญอย่างมาก อัตราการดูดซับที่รวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วขึ้น อัตราการดูดซับจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่มีความต้านทานในการเคลื่อนย้ายโมเลกุลมากที่สุด ซึ่งขั้นตอนที่ช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ ขั้นตอนในการดูดซับหรือการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ไปยังตัวกลางดูดซับ (adsorbent) สามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

1. การขนส่งทั้งก้อน (Bulk transfer) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นเร็วที่สุด โมเลกุลของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) จะเคลื่อนที่จาก bulk solution ไปยังผิวหน้าของชั้นฟิล์มหรือโมเลกุลที่ล้อมรอบตัวกลางดูดซับ
2. การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลที่ผิวหน้าของชั้นฟิล์มแทรกตัวเข้าสู่ผิวหน้าของตัวกลางดูดซับ การขนส่งฟิล์มเป็นกระบวนการที่ทำให้

เกิดการแพร่ผ่านฟิล์ม (Film diffusion) จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดติดผิวขั้นตอนหนึ่ง

3. การขนส่งภายในอนุภาค (Interparticle transport) เป็นการแพร่ของโมเลกุลตัวถูกละลายเข้าสู่โพรงหรือรูพรุนของสารดูดซับ (Pore diffusion) และทำให้เกิดการดูดซับขึ้นภายใน ขั้นตอนนี้จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับเช่นเดียวกัน
4. การดูดซับ (Adsorption) เป็นขั้นตอนสุดท้ายที่โมเลกุลของสารจะถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับนั้น



รูปที่ 2-8 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับ

## 2.4.2 แรงที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับ

### 2.4.2.1 แรงทางกายภาพ

#### 1) แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waal's force)

แรงแวนเดอร์วาลส์เป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลแบบอ่อนๆ เป็นแรงดึงดูดทางกายภาพระหว่างอะตอมที่อยู่อย่างอิสระหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว โดยอิเล็กตรอนภายในอะตอมหรือโมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้มีความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณที่อยู่ภายในอะตอมหรือโมเลกุลไม่เท่ากัน ทำให้เกิดการเสียสมมาตรของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุล จึงเกิดสภาพความเป็นขั้วของโมเลกุลขึ้น และสามารถถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับได้ การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานในการดูดซับต่ำ ดังนั้นการคายซับ (Desorption) จึงเกิดขึ้นได้ง่าย ทำให้สามารถฟื้นฟูสภาพของตัวกลางดูดซับได้ง่าย

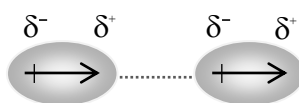
แรงแวนเดอร์วาลส์ประกอบด้วยแรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (Dipole-dipole interaction) แรงขั้วคู่-ขั้วคู่เหนี่ยวนำ (Dipole-induced dipole interaction) และแรงกระจาย (Dispersion force) หรือแรงลอนดอน (London force)

## 2) แรงขั้วแรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (Dipole-dipole interaction)

แรงขั้วแรงขั้วคู่-ขั้วคู่เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีสภาพขั้วกับพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับชนิดมีขั้ว เนื่องจากโมเลกุลที่มีสภาพขั้วมีค่าไดโพลแบบถาวร (Permanent dipole) เมื่อโมเลกุลที่มีสภาพขั้วเข้าใกล้กัน ส่วนที่มีสภาพขั้วเป็นบวก ( $\delta^+$ ) จะหันเข้าหาส่วนที่มีสภาพเป็นลบ ( $\delta^-$ ) จึงทำให้มีแรงดึงดูดเกิดขึ้น ดังรูปที่ 2.6 แรงประเภทนี้เป็นแรงไฟฟ้าสถิตย์สามารถอธิบายได้ด้วยกฎของคูลอมบ์ ขนาดของแรงขั้วแรงขั้วคู่-ขั้วคู่ขึ้นอยู่กับค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment,  $\mu$ ) กล่าวคือ เมื่อโมเลกุลมีค่าโมเมนต์ขั้วคู่มาก ก็ย่อมทำให้ขนาดแรงขั้วแรงขั้วคู่-ขั้วคู่มากตามไปด้วย โมเมนต์ขั้วคู่หรือไดโพลโมเมนต์ ( $\mu$ ) บอกความมีขั้วของพันธะในเชิงปริมาณ ซึ่งนิยามว่าเป็นผลคูณของประจุ ( $Q$ ) และระยะห่างระหว่างประจุ ( $r$ ) ดังสมการ

$$\mu = Q \times r \quad (2-1)$$

ค่า  $Q$  ในสมการที่ 2-1 คือขนาดของประจุโดยไม่คิดเครื่องหมาย ดังนั้น  $\mu$  จึงมีค่าเป็นบวกเสมอ ค่าไดโพลโมเมนต์มีหน่วยเดอบาย (D) เพื่อให้เกียรติแก่ ปีเตอร์ เดอบาย (Peter Debye) โดยที่  $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$  เมื่อ C แทน คูลอมบ์และ m แทนเมตร



รูปที่ 2-9 แรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (Dipole-dipole interaction)

## 3) แรงขั้วคู่-ขั้วคู่เหนี่ยวนำ (Dipole-induced dipole interaction)

แรงขั้วคู่-ขั้วคู่เหนี่ยวนำเป็นแรงที่เกิดจากโมเลกุลที่มีขั้วเหนี่ยวนำให้โมเลกุลอื่นมีขั้วด้วย (Induced dipole) จากนั้นก็จะมีแรงกระทำต่อกันเกิดขึ้น แรงนี้จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความสามารถในการเกิดขั้ว (Polarizability) ของโมเลกุลที่ถูกเหนี่ยวนำนั้น นั่นคือความสามารถที่อิเล็กตรอนบางส่วนจะถูกดึงดูดหรือผลักได้ง่าย ทำให้การกระจายของหมอกอิเล็กตรอนไม่เป็นสมมาตรอีกต่อไป เป็นผลให้บางบริเวณมีความเป็นประจุลบมาก อีกบริเวณจึงกลายเป็นประจุบวก เมื่อเปรียบเทียบกับ โดยทั่วไปอะตอมหรือโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ จะมีความสามารถในการเกิดขั้วสูงกว่าพวกที่มีขนาดเล็ก มักพบแรงประเภทนี้ในตัวกลางดูดซับที่ไม่มีขั้ว ซึ่งปรากฏการณ์นี้อาจรบกวนการดูดซับโดยโมเลกุลของน้ำซึ่งเหนี่ยวนำให้มีขั้วให้กับโมเลกุล

## 4) แรงแผ่กระจาย (Dispersion force) หรือแรงลอนดอน (London force)

แรงแผ่กระจายหรือแรงลอนดอน แรงประเภทนี้เป็นแรงระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้วและพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับชนิดไม่มีขั้ว (ความไม่ชอบน้ำสูง) เนื่องจากการเคลื่อนที่ของ

อิเล็กตรอนในอะตอมมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา ดังนั้นในบางช่วงเวลาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่บริเวณต่างๆ ในอะตอมอาจมีไม่เท่ากัน ทำให้โมเลกุลเกิดมีสภาพชั่วขณะชั่วคราว (Instantaneous dipole) และไดโพล (ชั่วครู่) ที่เกิดขึ้นสามารถไปเหนี่ยวนำให้โมเลกุลถัดไปมีไดโพล (ชั่วครู่) เกิดขึ้นด้วย ส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดกันระหว่างโมเลกุลได้ เรียกว่า แรงแผ่กระจายหรือแรงลอนดอน

ค่าของแรงแผ่กระจายหรือแรงลอนดอนขึ้นอยู่กับความสามารถของการเกิดสภาพชั่วขณะของโมเลกุลทั้งคู่ โดยทั่วไปโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะมีอิเล็กตรอนจำนวนมากซึ่งอยู่ห่างจากนิวเคลียสมากด้วย ดังนั้นโอกาสที่จะทำให้เกิดสภาพชั่วขณะจึงมีสูงมาก กล่าวอีกนัยหนึ่งคือเมื่อขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น (มวลโมเลกุลเพิ่มขึ้น) ทำให้ขนาดของแรงแผ่กระจายมีค่าเพิ่มมากขึ้น

### 5) แรงไอออน-ชั่วครู่ (Ion-dipole interaction)

แรงไอออน-ชั่วครู่ แรงประเภทนี้เกิดระหว่างไอออนบวกหรือไอออนลบกับโมเลกุลมีขั้ว ขนาดของแรงดึงดูดประเภทนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อประจุของไอออนหรือค่าโมเมนต์ชั่วครู่ ( $\mu$ ) ของโมเลกุลมีขั้วนั้นมีค่าเพิ่มขึ้น แรงประเภทนี้เป็นแรงไฟฟ้าสถิตสามารถอธิบายด้วยกฎของคูลอมบ์ได้เช่นกัน โดยทั่วไปไอออนบวกจะมีขนาดเล็กกว่าไอออนลบ ความหนาแน่นของประจุจึงสูงกว่า ดังนั้นไอออนบวกจะดึงดูดกับชั่วครู่ได้แรงกว่าไอออนลบ มักพบแรงดึงดูดนี้ในกรณีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับที่สูญเสียหรือรับโปรตอน (Protonate หรือ Dissociate) โดยมักจะเปลี่ยนแปลงตามค่าความเป็นกรด-เบส (pH) และอาจเกิดผสมผสานร่วมกับแรงอื่นๆ เช่น แรงพันธะไฮโดรเจน ซึ่งเป็นแรงคู่ขั้ว – คู่ขั้วชนิดพิเศษ



รูปที่ 2-10 แรงไอออน-ชั่วครู่ (Ion-dipole interaction)

### 5) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond)

พันธะไฮโดรเจนเป็นแรงคู่ขั้ว – คู่ขั้วชนิดพิเศษ เป็นแรงระหว่างโมเลกุลซึ่งมีค่ามากกว่าแรงชั่วครู่-ชั่วครู่ โดยปกติจะพบในโมเลกุลที่มีไฮโดรเจนสร้างพันธะอยู่กับอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง (EN) เช่น ฟลูออรีน (EN = 4.0), ออกซิเจน (EN = 3.4), ไนโตรเจน (EN = 3.0) หรือในบางกรณีคลอรีน (EN = 2.85) จะทำให้เกิดพันธะที่มีความมีขั้ว อะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงจะดึงดูดอิเล็กตรอนเข้ามาใกล้อะตอมของตัวเองมากขึ้น ทำให้อะตอมของ

ไฮโดรเจนมีสภาพชั่วเป็นบวจนเกือบกลายเป็นไฮโดรเจนไอออน ด้วยเหตุนี้อะตอมไฮโดรเจนจึงสามารถดึงดูดกับอะตอมอื่นๆ (ซึ่งมีสภาพชั่วไฟฟ้าลบ) ในโมเลกุลข้างเคียงได้

พันธะไฮโดรเจนเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอย่างอ่อน อ่อนกว่าพันธะไอออนิกและพันธะโคเวเลนต์มาก แต่พันธะไฮโดรเจนแข็งแรงกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนจะมากขึ้นอยู่กับค่าอิเล็กโตรเนกาวิตี (หรือสภาพไฟฟ้าลบ) ของอะตอมที่มาสร้างพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมไฮโดรเจน พันธะไฮโดรเจนสามารถเกิดได้ระหว่างโมเลกุลของสารชนิดเดียวกัน เช่น  $H_2O$ ,  $NH_3$  และ  $HF$  เป็นต้น นอกจากนี้พันธะไฮโดรเจนยังสามารถเกิดได้ระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกันได้ โดยโมเลกุลของสารชนิดหนึ่งต้องมีอะตอมไฮโดรเจน และสารอีกชนิดหนึ่งต้องมีอะตอมของธาตุที่ค่าอิเล็กโตรเนกาวิตีสูงเป็นองค์ประกอบ

#### 2.4.2.2 แรงทางเคมี (chemical force)

แรงทางเคมีเกิดจากการยึดเหนี่ยวกันระหว่างไอออนของสารกับตัวกลางดูดซับ แล้วเกิดสารประกอบเชิงซ้อนใหม่ขึ้น เช่น การดูดซับระหว่างโลหะทรานซิชันกับหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ที่ผิวของตัวกลางดูดซับ พันธะเคมีหรือแรงเคมีที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกันหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวกันระหว่างไอออนของสารกับหมู่ฟังก์ชันของตัวกลางดูดซับ แรงทางเคมีนั้นมีค่ามากกว่าแรงทางกายภาพ ซึ่งมีผลทำให้ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (irreversible)

### 2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

การแยกตัวถูกดูดซับให้มาเกาะบนผิวของตัวกลางดูดซับ มีความเกี่ยวข้องอยู่หลายปัจจัยที่ทำให้การดูดซับที่เกิดขึ้นได้ดีหรือไม่ได้ดี โดยปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับประกอบด้วย

2.5.1 สมบัติทางกายภาพของตัวกลางดูดซับ โดยสมบัติทางกายภาพของตัวกลางดูดซับที่สำคัญได้แก่ รูปร่าง ลักษณะ เส้นผ่านศูนย์กลาง พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน ความหนาแน่นและความสามารถในการดูดซับของตัวถูกดูดซับ ตัวกลางดูดซับที่มีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวในการดูดซับสูงกว่าตัวกลางดูดซับที่มีขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับมีความสัมพันธ์โดยตรงกับร้อยละการดูดซับ (Percent adsorption) โดยตัวกลางดูดซับที่มีพื้นที่ผิวมากจะมีร้อยละการดูดซับตัวถูกดูดซับสูงกว่าตัวกลางดูดซับที่มีพื้นที่ผิวน้อย สอดคล้องกับการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้เปลือกถั่วลิสง

2.5.2 ความปั่นป่วน (Turbulence) โดยความปั่นป่วนของกระบวนการดูดซับ มีผลต่ออัตราเร็วในการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มและการแพร่ภายในรูพรุนตัวกลางดูดซับของการดูดซับ เมื่อกระบวนการดูดซับมีความปั่นป่วนต่ำ ฟิล์มน้ำซึ่งล้อมรอบตัวกลางดูดซับมีความหนามาก (ไม่ถูกรบกวน) จึงเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับเข้าไปยังรูพรุนภายในตัวกลางดูดซับ ในทางตรงกันข้ามหากกระบวนการดูดซับมีความปั่นป่วนสูง ฟิล์มน้ำไม่เกิดการสะสมตัวเป็นฟิล์มหนา เป็นผลให้โมเลกุลตัวถูกดูดซับสามารถเคลื่อนที่ผ่านฟิล์มน้ำเข้าไปยัง

ตัวกลางดูดซับได้เร็วขึ้น นอกจากนั้นการเพิ่มความปั่นป่วนยังมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากความต้านทานบริเวณชั้นขอบนอกลดลง (Boundary layer) ตัวถูกดูดซับเคลื่อนที่เข้าไปภายในรูพรุนของตัวกลางดูดซับได้ลึกขึ้น สอดคล้องกับการใช้ถ่านหินเป็นตัวกลางดูดซับ สำหรับการดูดซับสีย้อมจากสารละลาย

2.5.3 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวกลางดูดซับ การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวกลางดูดซับมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเกิดความแตกต่างระหว่างตัวกลางดูดซับที่อยู่ในสารละลายและตัวกลางดูดซับบริเวณผิวของตัวกลางดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เกิดแรงขับเคลื่อน (Driving force) ที่เพิ่มสูงขึ้น โอกาสของตัวกลางดูดซับที่จะเกิดการดูดซับกับตัวกลางดูดซับมีเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวกลางดูดซับเป็นผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น

2.5.4 ค่าพีเอช ถือว่าเป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่สำคัญต่อการดูดซับ เนื่องจากไฮโดรเจนไอออน และ ไฮดรอกซิลไอออนสามารถดูดติดผิวได้ด้วยพันธะที่แข็งแรง ค่าพีเอชมีอิทธิพลต่อการแตกตัวของไอออน และการละลายของสารต่างๆ ดังนั้นจึงมีผลต่อการดูดซับ

## 2.6 สมดุลการดูดซับ (Adsorption equilibrium)

การดูดซับในระบบของแข็ง-ของเหลว ตัวถูกดูดซับที่อยู่ในวัฏภาคของเหลวสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ และจะถ่ายโอนไปยังตัวกลางดูดซับ ณ สภาวะที่ควบคุมไว้ เช่น อุณหภูมิคงที่ เป็นต้น ปรากฏการณ์นี้ดำเนินการไปจนกระทั่งเข้าสู่สภาวะสมดุล (Equilibrium state) หรือเรียกว่า สมดุลการดูดซับ (Adsorption equilibrium) สภาวะในขณะนี้ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในวัฏภาคของเหลวจะคงที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง หากกล่าวในแง่จลนพลศาสตร์ในช่วงเริ่มต้นกระบวนการดูดซับ โมเลกุลของตัวถูกดูดซับบางส่วนจะถูกดูดซับบนผิวของตัวกลางดูดซับ เมื่อระยะเวลาผ่านไปจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้บนตัวกลางดูดซับเพิ่มมากขึ้น ในขณะเดียวกันโมเลกุลที่เกาะติดผิวตัวกลางดูดซับบางส่วนถูกคายออกมา (Desorption) อัตราการคายจะน้อยกว่าอัตราการดูดซับในช่วงต้น เมื่อการดูดซับดำเนินไปจนกระทั่งอัตราการดูดซับเท่ากับอัตราการคาย ระบบจะเข้าสู่สมดุลไดนามิก (Dynamic equilibrium) สมดุลการดูดซับแสดงไว้ดังสมการ 2-2

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)v}{m} \quad (2-2)$$

โดยที่  $q_e$  คือ มวลของสารถูกดูดซับบนผิวของตัวกลางดูดซับต่อมวลของตัวกลางดูดซับ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_0$  และ  $C_e$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้น ณ จุดสมดุลของสารที่ถูกดูดซับ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$  คือ ปริมาตรของสารละลาย (L)

$m$  คือ มวลของตัวกลางดูดซับ (mg)

สมดุลการดูดซับแปรตามชนิดของตัวกลางดูดซับ (Adsorbent) ชนิดของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ และอุณหภูมิของระบบดูดซับ สมดุลนี้มีลักษณะจำเพาะของแต่ละระบบจึงสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสมดุลของสารที่ถูกดูดซับในตัวกลางดูดซับ ( $q_e$ ) ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่คงเหลือสารละลาย ณ จุดสมดุล ( $C_e$ ) และอุณหภูมิสมดุลของระบบดูดซับนั้น หากปรากฏการณ์ดูดซับดังกล่าวเกิดขึ้นภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ การแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่สารที่ถูกดูดซับที่ถูกลดดูดซับต่อหน่วยของตัวกลางดูดซับกับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลาย ณ จุดสมดุลที่อุณหภูมิคงที่เรียกว่า ไอโซเทอर्मของการดูดซับ (Adsorption isotherm)

## 2.7 ไอโซเทอर्मการดูดซับ (Adsorption Isotherms)

ไอโซเทอर्मของการดูดซับเป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับและความเข้มข้น ณ จุดสมดุล ในสารละลายที่อุณหภูมิคงที่ สมการทางคณิตศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับไอโซเทอर्मของการดูดซับมีหลายรูปแบบ ซึ่งไอโซเทอर्मที่นิยมใช้คือ ไอโซเทอर्मการดูดซับแบบเส้นตรง ไอโซเทอर्मการดูดซับของแลงเมียร์ ไอโซเทอर्मการดูดซับของฟรุนดลิช และไอโซเทอर्मการดูดซับของชิปส์ ซึ่งในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาสมการไอโซเทอर्मการดูดซับแบบแลงเมียร์กับแบบ ฟรุนดลิช

### 2.7.1 ไอโซเทอर्मการดูดซับแบบเส้นตรง (Linear Isotherm)

การดูดซับแบบเส้นตรง เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับและปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล ไอโซเทอर्मการดูดซับแบบเส้นตรงนี้ใช้อธิบายถึงการดูดซับในระบบที่มีความเข้มข้นต่ำได้

$$q_e = K_p C_e \quad (2-3)$$

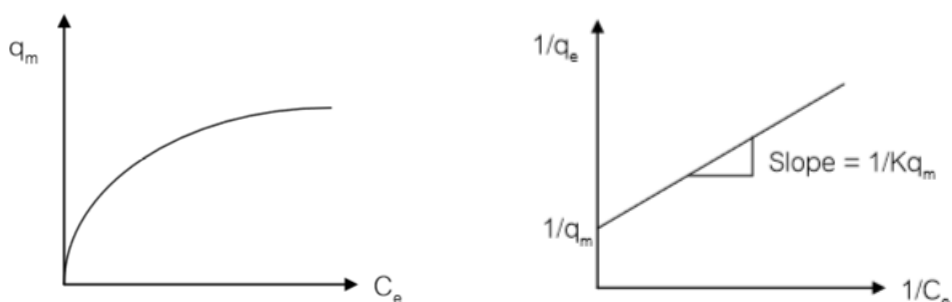
เมื่อ  $K_p$  = ค่าคงที่สมดุลแบบเส้นตรง  
หาได้จากค่าความชันเมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $q_e$  และ  $C_e$   
 $C_e$  = ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ( $\text{mg.L}^{-1}$ )  
 $q_e$  = ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

### 2.7.2 ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm)

การดูดซับของแลงเมียร์เป็นพื้นฐานของการดูดซับแบบอื่นๆ ซึ่งมีการสมมติฐานว่าการดูดซับสูงสุดสัมพันธ์กับโมเลกุลตัวถูกดูดซับที่จัดเรียงตัวเพียงชั้นเดียวบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับมีพลังงานของการดูดซับคงที่ไม่มีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับในแนวระนาบพื้นผิวดูดซับ

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-4)$$

เมื่อ  $q_e$  = ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล (mg/g)  
 $q_m$  = ความสามารถในการดูดซับสูงสุด (mg/g)  
 $C_e$  = ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล (mg/L)  
 $K_L$  = ค่าคงที่การดูดซับของแลงเมียร์ (L/mg)



รูปที่ 2-11 ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์

ไอโซเทอมของการดูดซับของแลงเมียร์ สามารถแปลงให้เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า  $1/q_e$  และค่า  $1/C_e$  ดังสมการ 2-5

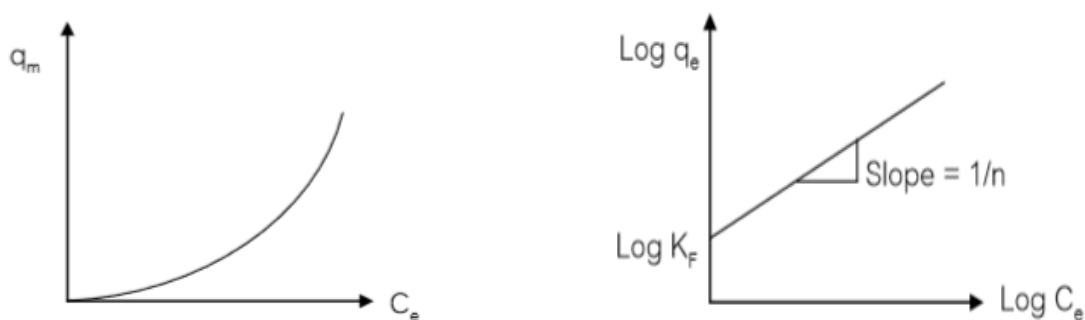
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \frac{1}{C_e} \quad (2-5)$$

### 2.7.3 ไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนด์ลิช (Freundlich Isotherm)

การดูดซับของฟรอนด์ลิชนี้เป็นการดูดซับที่ตัวถูกดูดซับเรียงซ้อนกันหลายชั้นด้วยพันธะอ่อนๆ ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ( $q_e$ ) แปรผันตามความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุลยกกำลังค่าคงที่ ( $1/n$ ) ดังสมการ 2-6

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2-6)$$

|       |       |   |                                          |
|-------|-------|---|------------------------------------------|
| เมื่อ | $q_e$ | = | ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล (mg/g) |
|       | $C_e$ | = | ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล (mg/L)    |
|       | $K_F$ | = | ค่าคงที่ของการดูดซับของฟรุนดลิช (mg/g)   |
|       | $n$   | = | ดัชนีชี้กำลังของการดูดซับของฟรุนดลิช     |



รูปที่ 2-12 ไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิช

ไอโซเทอมของการดูดซับของฟรุนดลิช สามารถแปลงให้เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า  $q_e$  และค่า  $C_e$  ดังสมการ 2-7

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2-7)$$

สามารถหาค่า  $K_F$  และ  $1/n$  ได้จากกราฟโดย

$$1/n = \text{ความชันของกราฟ}$$

$$K_F = \text{ค่า } q_e \text{ ที่ค่า } C = 1$$

ไอโซเทอมของการดูดซับของฟรุนดลิช สามารถใช้อธิบายถึงการดูดซับในระบบที่มีความเข้มข้นต่ำได้  $1/n$  มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงว่าการดูดซับเกิดขึ้นไม่ดี ถ้า  $1/n$  มีค่ามากกว่า 1 แสดงว่าการดูดซับเกิดขึ้นดี

## 2.8 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetic)

จลนพลศาสตร์การดูดซับแสดงถึงความสัมพันธ์ของอัตราการดูดซับกับเวลาโดยปกติแล้วอัตราเร็วของการดูดซับจะมีค่ามากในช่วงระยะเริ่มต้นของการดูดซับและอัตราเร็วจะลดลงอย่างช้า ๆ จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของการดูดซับซึ่งสมการที่นิยมใช้อธิบายจลนพลศาสตร์ของการดูดซับได้แก่จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order kinetic) และจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (Pseudo second order kinetic)

### 2.8.1 จลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo-first order kinetic)

มีรูปแบบของสมการตามสมการที่ 2-8 และสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง  $1/q_t$  และ  $1/t$  ได้ตามสมการที่ 2-9

$$q_t = \frac{q_e k_1 t}{1 + k_1 t} \quad (2-8)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (2-9)$$

จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนมีรูปแบบของสมการตามสมการที่ 2-10 และสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง  $\ln(q_e - q_t)$  และ  $\ln(q_e)$  ได้ตามสมการที่ 2-11

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2-10)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2-11)$$

เมื่อ  $q_e$  = ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล (mg/g)

$q_t$  = ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (mg/g)

$k_1$  = ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ ( $\text{h}^{-1}$ )

$t$  = ระยะเวลาของการดูดซับ

### 2.8.2 จลนพลศาสตร์อันดับสองเสมือน (Pseudo second order kinetic)

มีรูปแบบของสมการตามสมการที่ 2-12 และสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง  $\frac{t}{q_t}$  และ  $t$  ได้ตามสมการที่ 2-13

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2-12)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2-13)$$

เมื่อ  $k_2$  = ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ ( $\text{g/mg.h}$ )

## 2.9 การทบทวนวรรณกรรม (literature review)

### 2.9.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการบำบัดสารตกค้างจากยาในน้ำเสีย

ด้วยข้อจำกัดของกระบวนการบำบัดทางชีวภาพในการกำจัดสารตกค้างจากยา ทำให้ในช่วง 6 – 7 ปีที่ผ่านมา มีผู้วิจัยหลายคณะศึกษาวิจัยการกำจัดสารตกค้างจากยาดังกล่าวด้วยวิธีอื่น โดยสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ 1) กระบวนการทางเคมี (chemical process) และ 2) กระบวนการทางกายภาพ (physical process) ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้กระบวนการทั้งสองในการกำจัดสารตกค้างจากยาและผลลัพธ์ที่ได้พอสังเขป

Kim และ Tanaka [31] ศึกษาการใช้รังสียูวีในการสลาย carbamazepine, naproxen และ acetaminophen ที่ความยาวคลื่น 185 นาโนเมตร เป็นเวลา 10 นาที โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดเท่ากับ 40, 50 และ 60% ตามลำดับ ขณะที่การสลายของ diclofenac, ketoprofen และ sulfamethoxazole เกิดมากกว่า 90% ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับอีกงานวิจัยหนึ่งโดย Kim และคณะ [32] ที่พบการสลายของ carbamazepine และ acetaminophen น้อยกว่า 50% เมื่อใช้รังสียูวีความเข้ม  $2,768 \text{ MJ/cm}^2$  เป็นเวลา 15 นาที แต่ที่ภาวะเดียวกันนี้สามารถกำจัด ketoprofen, diclofenac และ sulfamethoxazole ได้มากกว่า 90% การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ร่วมกับการฉายรังสียูวีช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารตกค้างจากยาทั้ง 5 ชนิด รวมถึง bezafibrate, naproxen และ trimethoprim ได้มากกว่า 90% แม้ว่าการใช้รังสียูวีร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์น่าจะเป็นวิธีที่ดีวิธีหนึ่งในการกำจัดสารตกค้างจากยาที่สลายตัวได้ยาก เช่น carbamazepine แต่ต้องใช้ความเข้มของแสงมากกว่าการสลายสารฆ่าเชื้อทั่วไป เป็นร้อยละเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการกำจัดเป็น 80% [33] ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานอย่างยิ่ง

Rosal และคณะ [26] รายงานการกำจัด diclofenac, naproxen, ketoprofen, trimethoprim, carbamazepine, ciprofloxacin, ofloxacin และ sulfamethoxazole ด้วยโอโซน (ozonation) เมื่อใช้ความเข้มข้นของโอโซนไม่เกิน  $340 \text{ }\mu\text{M}$  สามารถสลายโมเลกุลยาเหล่านี้ได้มากกว่า 95% ภายในเวลา 15 นาที Schaar และคณะ [34] มีผลการศึกษาที่คล้ายคลึงกันในการสลาย carbamazepine, diclofenac และ sulfamethoxazole โดยมีประสิทธิภาพการกำจัดมากกว่า 93% จากงานวิจัยทั้งสองแสดงให้เห็นว่า การใช้โอโซนเป็นวิธีที่ดีวิธีหนึ่งในการสลายโมเลกุล carbamazepine, diclofenac และ sulfamethoxazole แต่ไม่เหมาะกับการสลาย bezafibrate และ clofibric acid ซึ่งมีประสิทธิภาพการกำจัดต่ำกว่า 60% แม้จะใช้ความเข้มข้นของโอโซนเท่ากับ  $3 \text{ mg/L}$  นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า diclofenac ที่สลายตัวไปด้วยการใช้โอโซนมากกว่า 76% เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่น ๆ ที่ยังไม่ทราบโครงสร้างที่แน่นอน [35] ซึ่งสันนิษฐานว่าอาจประกอบด้วยโมเลกุลที่มีความเป็นพิษสูงและย่อยสลายด้วยวิธีทางชีวภาพได้ยาก เนื่องจากโมเลกุลของ diclofenac ตั้งต้นเป็นกรดและมีธาตุคลอรีนเป็นองค์ประกอบ

Beltrán และคณะ [36] ศึกษาการกำจัด diclofenac ในน้ำด้วยโอโซนร่วมกับการใช้ ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ขั้นกลาง (intermediate products) ที่เกิดขึ้นจากการใช้โอโซนเพียงอย่างเดียวพบสารอินทรีย์อิมตัวและไม่อิมตัวหลายชนิดที่เป็น กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) เช่น pyruvic acid, oxalic acid, malonic acid, acetic acid เป็นต้น และยังมีผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่ไม่ทราบโครงสร้างอีกหลายชนิด ทำให้ TOC ที่ตรวจวัดได้ ยังสูงอยู่หรือคิดเป็นประสิทธิภาพการกำจัดประมาณ 40% การใช้ถ่านกัมมันต์ร่วมใน กระบวนการโดยทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลาย diclofenac ผ่านการสร้างอนุมูล อิสระไฮดรอกซิล (hydroxyl radicals) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดเป็น 95% อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาผลของ pH มีแนวโน้มว่า TOC ที่ลดลงส่วนหนึ่งมีผลจากการดูดซับบนพื้นผิวที่ เป็นเบสของถ่านกัมมันต์

Badawy และคณะ [37] ศึกษาการบำบัดน้ำเสียจริงจากโรงงานผลิตยาและสารเคมี (El-Nasr Pharmaceutical and Chemical Company) ของอียิปต์ด้วยวิธีทางชีวภาพร่วมกับ กระบวนการออกซิเดชันเฟนตอน (Fenton oxidation process) ซึ่งอาศัยการทำงานร่วมกันของ  $\text{Fe}^{n+}$  และ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ในการสร้างอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ตัวอย่างน้ำเสียประกอบด้วยสารตกค้างจาก ยาหลายชนิด เช่น paracetamol, diclofenac, salicylic acid เป็นต้น และมีสารเคมีเป็นพิษ เช่น phenol, *p*-aminophenol, nitrobenzene ซึ่งในขั้นตอนแรกการออกซิเดชันเฟนตอนช่วยลด สารอินทรีย์เหล่านี้ได้มากกว่า 93% ทำให้การบำบัดทางชีวภาพในขั้นตอนต่อมามีประสิทธิภาพ การกำจัดเกือบ 100% อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ไม่ได้กล่าวถึงผลิตภัณฑ์ขั้นกลางที่เกิดจากการ ออกซิเดชันเฟนตอน ซึ่งน่าจะเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกับการใช้โอโซน และส่งผลให้ TOC ของ น้ำเสียหลังการบำบัดยังมีค่าสูง นอกจากนี้ การกำจัดสารตกค้างจากยาและสารอินทรีย์ที่ เกิดขึ้นในการบำบัดทางชีวภาพเป็นผลจากการดูดซับบนตะกอนจุลินทรีย์มากกว่าการสลายตัว

กลุ่มนักวิจัยจากอิตาลี [38] ศึกษาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการกำจัดโมเลกุลยา ได้แก่ diclofenac, amoxicillin และ carbamazepine ทั้งในสารละลายเดี่ยวและสารละลายผสม การแผ่ คลื่นอัลตราโซนิกในน้ำทำให้เกิดอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลซึ่งอาจรวมตัวกันเป็นไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์และ/หรือทำปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลยา ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่ากระบวนการนี้มี ประสิทธิภาพการกำจัดค่อนข้างต่ำ (< 60%) โดยเกิดผลิตภัณฑ์ขั้นกลางที่เสถียรมากหลายชนิด ซึ่งเป็นพิษต่อแบคทีเรีย ได้แก่ *Daphnia magna* และ *Pseudokirchneriella subcapitata*

การกำจัดสารตกค้างจากยาโดยใช้กระบวนการทางเคมีอื่น ๆ ที่มีการศึกษาวิจัย ได้แก่ การ จับก้อน-การรวมกลุ่ม (coagulation-flocculation) ซึ่งทำร่วมกับการลอยตัว (flotation) Suarez และคณะ [39] นำเทคนิคนี้ไปใช้ในการบำบัดเบื้องต้นของน้ำเสียจากโรงพยาบาล ขณะที่ Carballa และคณะ [40] ทำการทดลองกับน้ำเสียจากชุมชน ซึ่งนอกจากจะพบสารตกค้างจากยา หลายประเภทแล้วยังมีสารผลิตภัณฑ์ใช้ส่วนตัว (personal care products) อีกหลายชนิด กระบวนการการจับก้อน-การรวมกลุ่มเหมาะกับการกำจัดสารที่มีสมบัติชอบไขมัน (lipophilic

properties) มากกว่า จึงมีประสิทธิภาพต่ำในการกำจัดสารตกค้างจากยาที่มีความชอบน้ำ (hydrophilicity) มากกว่า ได้แก่ diclofenac, carbamazepine, ibuprofen, naproxen ซึ่งมีประสิทธิภาพการกำจัดสูงสุดที่ภาวะที่เหมาะสมเท่ากับ 45, 35, 25 และ 30% ตามลำดับ

จากงานวิจัยที่ยกตัวอย่างมาจะเห็นได้ว่า การใช้กระบวนการทางเคมีมีประสิทธิภาพในการสลายสารตกค้างจากยาก่อนข้างสูงโดยใช้เวลาอันสั้น แต่มีแนวโน้มก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ชั้นกลางที่มีพิษ มีความเป็นกรดสูง และมีความต้านทานต่อการสลายตัวมากกว่าสารตกค้างจากยาตั้งต้น ในปัจจุบันผลิตภัณฑ์ชั้นกลางหลายชนิดยังไม่มีที่ยืนยันโครงสร้างและอันตรายที่อาจเกิดขึ้นกับสิ่งมีชีวิตเมื่อปล่อยน้ำที่ผ่านการบำบัดด้วยวิธีการทางเคมีเหล่านี้สู่แหล่งน้ำธรรมชาติ

กระบวนการทางฟิสิกส์ที่นำมาใช้ในการกำจัดสารตกค้างจากยา ได้แก่ การกรองระดับนาโน (nanofiltration) รีเวิร์สออสโมซิสเมมเบรน (reverse osmosis membrane) และการดูดซับ (adsorption) โดยขอยกตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมากว่าในนี้เพื่อให้เห็นประสิทธิภาพการกำจัดด้วยวิธีทางกายภาพ

Radjenovic และคณะ [41] สามารถกำจัด ketoprofen, diclofenac และ sulfamethoxazole โดยใช้เทคนิคการกรองระดับนาโนได้มากกว่า 90% ขณะที่ประสิทธิภาพการกำจัด acetaminophen, gemfibrozil และ carbamazepine อยู่ที่ 44.8, 50 และ 85% ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองนี้คล้ายคลึงกับ Kimura และคณะ [42] ซึ่งรายงานว่าคุณสมบัติการกำจัด clofibric acid, ketoprofen และ diclofenac ด้วยการกรองระดับนาโนมีค่ามากกว่า 90%

รีเวิร์สออสโมซิสเมมเบรนเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่มีรายงานประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารตกค้างจากยา โดยสามารถกำจัด ketoprofen, diclofenac, clofibric acid และ sulfamethoxazole ได้มากกว่า 95% [41, 42] แต่มีประสิทธิภาพการกำจัด acetaminophen, gemfibrozil และ carbamazepine ต่ำกว่า (70, 73 และ 85% ตามลำดับ) การใช้เทคนิคการกรองร่วมกับรีเวิร์สออสโมซิสเมมเบรนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัด gemfibrozil และ carbamazepine เป็นมากกว่า 90% [5]

แม้ว่ากระบวนการทางกายภาพทั้งสองจะมีประสิทธิภาพการกำจัดสารตกค้างจากยาสูงกว่ากระบวนการทางเคมี และไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ชั้นกลางที่เป็นพิษ แต่เครื่องมือและอุปกรณ์ที่จำเป็นสำหรับกระบวนการมีราคาสูง หลักการทำงานของกระบวนการค่อนข้างซับซ้อนและจำเป็นต้องใช้พลังงานมากเพื่อให้มีประสิทธิภาพการกำจัดสูง ทำให้กระบวนการเหล่านี้มีต้นทุนที่แพง จึงยังไม่เหมาะสำหรับใช้ในการกำจัดสารตกค้างจากยาในน้ำเสียจริงจากอุตสาหกรรมยาและแหล่งชุมชน

### 2.9.2 การกำจัดสารตกค้างจากยาปฏิชีวนะด้วยตัวกลางดูดซับ

Kim และคณะ (2014) [43] ศึกษาการจัดผลิตภัณฑ์ยา 12 ชนิดด้วยซิลิกาเมโซพอร์ชนิดเกล็ด (granular -mesoporous silica SBA- 15; GMS) ศึกษาสมบัติเคมีกายภาพของซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น 2 ชนิด (GMS1 และ GMS2) และซิลิกาเมโซพอร์ชนิดผง (powder - type mesoporous silica SBA- 15; PMS) พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของ PMS มากกว่า GMS1 และ GMS2 ในกระบวนการดูดซับนี้ใช้แบบจำลองการดูดซับแบบปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (pseudo- second order) อธิบายกลไกการดูดซับได้ดี ซึ่งพบว่าตัวกลางดูดซับทั้งสามมีขึ้นกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยาเดียวกันคือขึ้นการแพร่ผ่านฟิล์ม (Film diffusion) นอกจากนี้ศึกษาแบบจำลองการดูดซับพบว่า มลสารส่วนใหญ่มีการดูดซับที่เป็นไปตามไอโซเทอรัมแบบฟรุนดลิช เมื่อศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่างของสารละลายต่อความสามารถในการดูดซับของตัวกลางดูดซับ พบว่า อีออนยาที่มีประจุบวกมีอัตราการบำบัดที่สูงขึ้นเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้น เนื่องจากแรงทางไฟฟ้า (Electrostatic force) เป็นแรงดึงดูดทางกายภาพของปรากฏการณ์นี้ เห็นได้จากตัวกลางดูดซับ GSM1 ที่พื้นผิวมีประจุเป็นลบสูงกว่าตัวกลางดูดซับ GSM2 มีความสามารถในการดูดซับยาที่มีอีออนบวกได้มากกว่า และแรงทางกายภาพที่เป็นส่วนสำคัญในการดูดซับอีออนยาที่มีประจุลบบนผิวตัวกลางดูดซับคือพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้กระบวนการบำบัดผลิตภัณฑ์ยา โดยนำน้ำเสียจากอุตสาหกรรมยามาผ่านคอลัมน์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 เซนติเมตร ยาว 15 เซนติเมตร ที่บรรจุตัวกลางดูดซับ GSM1 ปริมาณ 5 กรัม ความหนาชั้นกรอง 66 เซนติเมตร พบว่า แม้ในน้ำเสียอุตสาหกรรมยาจะมีสารรบกวนการดูดซับมากมาย เช่น สารอินทรีย์และอีออนโลหะ การบำบัดด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ตัวกลาง silica based นี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดมลสารมากกว่า 80%

Cai และคณะ (2014) [44] ศึกษาการดูดซับยาคาร์บามาร์ซีปีนด้วยกราฟีนออกไซด์ (graphene oxide) เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์แบบเกล็ด (granular activated carbon; GAC) และท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังหลายชั้น (multi walled nanotubes; MWCNTs) ศึกษาลักษณะสมบัติเคมีกายภาพของตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่วางจำหน่ายในท้องตลาด 3 ชนิด (C M และ A) เปรียบเทียบกับตัวกลางดูดซับ GAC และท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังหลายชั้นที่ผ่านก่อนปรับปรุงหมู่คาร์บอกซิลบนพื้นผิว (MWCNT- COOH) พบว่ากราฟีน C มีขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดแต่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมากที่สุด 771 ตารางเมตรต่อกรัม สมการปฏิกิริยาแบบอันดับหนึ่งเทียม (pseudo- first- order) เหมาะสำหรับอธิบายอัตราการดูดซับของตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ชนิด C M A และ MWCNT- COOH ได้เป็นอย่างดี แต่สำหรับตัวกลางดูดซับ GAC ใช้แบบจำลองการดูดซับภายใน รูพรุนในการอธิบายอัตราการดูดซับที่เกิดขึ้น จากข้อมูลการทดลองแบบจำลองการดูดซับที่ใช้ในการอธิบายความสามารถในการดูดซับของตัวกลางดูดซับที่เหมาะสมคือ ไอโซเทอรัมฟรุนดลิชยังพบว่า ความเป็นกรด- ด่างของสารละลายมีผลต่อการ

ดูดซับมลสารที่มีประจุบนตัวกลางดูดซับกราไฟท์ออกไซด์ โดยทำให้การดูดซับ มลสารที่มีประจุบวกเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า และการดูดซับมลสารที่มีประจุลบลดลง 1 เท่า ในช่วงพีเอช 6-10 ทั้งนี้เป็นผลจากประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับเป็นบวกในช่วงพีเอชดังกล่าว สรุปได้ว่าการปรับปรุงพื้นผิวของกราไฟท์ให้เหมาะสมกับตัวถูกดูดซับจะทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น

Y. Sun. และคณะ (2012) [45] ได้ทำการศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ได้มาจากเส้นใยฝ้าย (CLAC) โดยกระตุ้น NaOH ให้หลอมรวมกันและนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการดูดซับออกซิเตตราไซคลีน จากผลการทดลอง พบว่า CLAC มีโครงสร้างแบบรูพรุนและมีพื้นที่ผิว ( $2143 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ขนาดใหญ่ จากผลการทดลองจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ พบว่าใน 30 นาทีแรก ร้อยละของจำนวนดูดซับมีประมาณ 83%, 72% และ 53% ของความเข้มข้นออกซิเตตราไซคลีนเริ่มต้นที่ 308, 364, และ 530 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ผลความเข้มข้นนี้ได้นำมาประกอบกับการไล่ระดับความเข้มข้นสูงในการเริ่มต้น ซึ่งแสดงให้เห็นถึงแรงขับเคลื่อนที่สูงสำหรับการโอนย้ายออกซิเตตราไซคลีนจนถึงพื้นผิวของเส้นใยฝ้ายจากถ่านกัมมันต์ จะเข้าสู่สมดุลได้สำเร็จภายในเวลา 24 ชั่วโมง ( $R^2$  เท่ากับ 0.999) นอกจากนี้ยังพบว่า ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย OTC เปลี่ยนจาก 308.2 เป็น 530.3 mg/L ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 512.6 เป็น 738.5 mg/L ในขณะที่อัตราการดูดซับลดลงจาก 0.440 เป็น 0.044 L/min โดยทำการเปรียบเทียบค่า  $k_2$  ซึ่งมีปัจจัยหลัก 2 ประการคือ 1) การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นเริ่มต้น OTC สามารถเพิ่มแรงขับเคลื่อนในการไล่ระดับความเข้มข้นระหว่างสารถูกดูดซับในสารละลายและสารถูกดูดซับในสารดูดซับ ส่งผลให้เกิดการดูดซับ OTC ที่สูงขึ้น และ 2) การแข่งขันระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับบริเวณของเอนไซม์ที่ความเข้มข้นสูงขึ้นและต้องใช้เวลาในการปรับสมดุล ข้อมูลสมดุลการดูดซับตรงตามแบบจำลอง Langmuir มากที่สุด โดยพิจารณาจากค่า  $R^2$  ( $>0.99$ ) ซึ่งอุณหภูมิตั้งแต่หนึ่งปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับสารประกอบอินทรีย์จากสารละลายในน้ำลงบนถ่านกัมมันต์ การศึกษาทางอุณหพลศาสตร์แสดงให้เห็นว่าการดูดซับคือปฏิกิริยาคายความร้อนที่ความเข้มข้นต่ำและกลายเป็นปฏิกิริยาการดูดความร้อนทางธรรมชาติที่ความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น การดูดซับแบบแข่งขันเกิดขึ้นในสภาวะจากการด่อนไปเป็นกลาง ซึ่งภายใต้ความเป็นกรด-ด่างที่รุนแรงจะไปขัดขวางการดูดซับ OTC โดยแรงผลักทางไฟฟ้า

### 2.9.3 การกำจัดสารตกค้างจากยาปฏิชีวนะด้วยตัวกลางดูดซับกราไฟท์ออกไซด์ และกราไฟท์ออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

Lin และคณะ (2013) [30] ศึกษาการกำจัด Tetracycline (TC) โดยกราไฟท์ออกไซด์ต่อติดอนุภาคแม่เหล็ก (GO-MPs) พบว่า การดูดซับสูงสุดของ (TCs) คือ  $39.1 \text{ mg g}^{-1}$  ตามไอโซ

เทอมการดูดซับของ Langmuir กลไกหลักในการดูดซับคือ  $\pi$ - $\pi$  interaction เมื่อศึกษา GO-MPs ในการกำจัดยาปฏิชีวนะในกลุ่มเตตราไซคลินที่มีโครงสร้างคล้ายกันประกอบด้วย Tetracycline (TC), Oxytetracycline (OTC), Chlortetracycline (CTC) และ Doxycycline (DXC) โดยศึกษาในตัวอย่างน้ำแร่และน้ำจากแม่น้ำ ที่ระดับความเข้มข้นต่ำระหว่าง  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  ถึง  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$  พบว่า GO-MPs สามารถกำจัด TCs จากน้ำในสิ่งแวดล้อมในระดับความเข้มข้นต่ำได้อย่างมีประสิทธิภาพและรวดเร็ว (ประมาณ 10 นาที เข้าสู่สมดุล) นอกจากนี้พบว่าความแรงของไอออนและค่าพีเอชของสารละลายนั้นไม่มีผลกับกระบวนการดูดซับ ทำให้ GO-MPs เป็นตัวกลางดูดซับมีศักยภาพในการประยุกต์ใช้ในการกำจัด TCs จากตัวอย่างน้ำในสิ่งแวดล้อมได้จริง และงานวิจัยนี้ยังเสนอว่า GO-MPs ที่นำไปดูดซับ TCs แล้วนั้นไม่ควรนำกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการบำบัดในครั้งต่อไป

Roman และคณะ (2015) ศึกษาความชอบการดูดซับของซัลฟาเมทอกซาโซล (sulfamethoxazole; SMX) และคาร์บามาซีปีน (carbamazepine; CBZ) บนตัวดูดซับสองชนิดภายใต้ระบบ co-sorption ในการทดลองนี้ทำการศึกษาความสามารถการดูดซับ (adsorption) และ คายการดูดซับ (desorption) ของตัวกลางดูดซับ 2 ชนิด ในสารละลายที่มีตัวถูกละลายเดี่ยว (single solute) และสารละลายที่มีตัวถูกละลายสองตัว (bi-solute) ในถังปฏิกริยาแบบที่ละเท (batch) สารละลายพื้นฐาน (background solution) ที่ใช้ประกอบด้วย  $0.01 \text{ โมลต่อลิตร CaCl}_2$  ( $0.01 \text{ mol/L CaCl}_2$ ) และ  $200 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร NaNO}_3$  ของ biocide ( $200 \text{ mg/L NaNO}_3$  as Biocide) ตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการทดลอง คือ ถ่านกัมมันต์ (activated carbon; AC) และ ท่อคาร์บอนนาโนแบบผนัง เดี่ยว (single-walled carbon nanotube; SC) ซึ่งปริมาณที่ใช้มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของของแข็ง ต่อสารละลาย 1:10000 ในการทดลองทุกระบบ สำหรับการดูดซับสารละลายตัวถูกละลายเดี่ยว จะเปลี่ยนความเข้มข้นมลสารเริ่มต้น (CBZ หรือ SMX) ในช่วง  $1\text{--}50 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$  สำหรับการดูดซับในสารละลายที่มีตัวถูกละลายสองตัว จะใช้มลสารแข่งขันความเข้มข้น  $20 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$  ในการศึกษาการดูดซับสารในระบบทั้งสอง จะทดลองภายใต้การควบคุมอุณหภูมิที่  $25 \text{ องศาเซลเซียส}$  เป็นระยะเวลา 7 วัน จากนั้นจะวัดความเข้มข้นมลสารที่เหลืออยู่ในระบบ เพื่อหา ความสามารถในการดูดซับมลสารต่างๆ ของตัวกลางแต่ละชนิด

Wu และคณะ (2016) [46] ศึกษาการกำจัดยา Sulfonamide โดยการดูดซับด้วยแม่เหล็กกราฟีนออกไซด์-เฟอร์ไรต์ ในน้ำเสีย พบว่า ในกระบวนการดูดซับใช้แบบเส้นตรง (linearity isotherms) อธิบายกลไกการดูดซับได้ดีดังค่าสัมประสิทธิ์  $R^2 > 0.9987$  อยู่ในช่วงการศึกษาเมื่อศึกษาความเป็นกรด-ด่างของสารละลายต่อความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับในพีเอชช่วง  $3.0\text{--}9.0$  ประสิทธิภาพการดูดซับ sulfonamides ได้สูงสุดที่พีเอช 6 การดูดซับจะลดลงเมื่อมีค่าพีเอชที่สูงขึ้น พีเอช  $6.0\text{--}9.0$

Yang และคณะ (2017) [47] ศึกษาผลการปนเปื้อนของเตตราซัยคลินโดย Thiourea-dioxide-reduced magnetic graphene oxide (TDMGO) โดยศึกษาผลของพีเอช ความเข้มข้นของไอออนและความเข้มข้นของกรดฮิวมิก แสดงให้เห็น TDMGO มีความสามารถในการดูดซับ TC อย่างมีประสิทธิภาพ ค่า maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) คำนวณได้จากสมการ Langmuir isotherm เท่ากับ 1,233 mg/g ที่ 313 °K การดูดซับยา TC ด้วย TDMGO โดยพารามิเตอร์อุณหพลศาสตร์เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นเองและเกิดความร้อนสูง ผลของพีเอชพบว่า การดูดซับ TC ด้วย TDMGO สูงสุดที่ pH 4.0 สามารถเกิดกลไก electrostatic interactions cation- $\pi$  bonding และ  $\pi$ - $\pi$  interactions และความสามารถในการดูดซับลดลงเมื่อ pH น้อยกว่า 3.4 หรือมากกว่า 8 ซึ่ง TC มีประจุลบหรือบวกตามลำดับ การศึกษานี้พีเอช 4.0 เป็นค่า pH ที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัด TC บนตัวดูดซับ TDMGO นอกจากนี้  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  ส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์  $> 0.001$  M ทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการดูดซับลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดฮิวมิก นอกจากนี้ยังสามารถดูดซับตัวดูดซับและนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก จากผล TDMGO อาจเป็นตัวดูดซับที่เหมาะสมสำหรับยาปฏิชีวนะในสภาพแวดล้อมทางน้ำ

Huang และคณะ (2017) [48] ศึกษาผลของพีเอชต่อการกำจัด Tetracycline (TC) โดยกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กซึ่งต่อติดซิลิกาและ Chitosan (MSCG) พบว่า การดูดซับ TC เพิ่มขึ้นเมื่อค่าพีเอชของสารละลายอยู่ระหว่างพีเอช 3-6 แล้วค่อยๆ ลดลงเมื่อพีเอชสูงขึ้น (พีเอชเท่ากับ 10) และเมื่อสารละลายพีเอชต่ำกว่าค่า  $pK_a$  ของ TC ( $pK_a = 3.3$ ) TC อยู่ในรูปแคทไอออน ( $\text{TCH}^+$ ) และพื้นผิวของตัวกลางดูดซับแสดงประจุบวก จึงทำให้แรงผลักระหว่าง TC และ MSCG แสดงให้เห็นว่าค่าพีเอชของสารละลายมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ TC บน MSCG และนอกจากการเกิด electrostatic interaction คาดว่าอาจเกิดกลไกการดูดซับอื่นๆ ร่วมด้วย

### บทที่ 3

#### วิธีการศึกษาวิจัย

#### 3.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

##### 3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- 1) Duran 2 L
- 2) Magnetic stirrer bar (C-MAGHS7, IKA)
- 3) Round bottom flask
- 4) Ring stand
- 5) Syringe 10 ml (NIPRO)
- 6) Syringe filter Nylon (pore size 0.20 และ 0.45 $\mu$ m) (Chromafil Xtra Pa-20-25)
- 7) กระดาษกรองเบอร์ 1 (Agilent )
- 8) ขวด Vial เก็บสารละลาย
- 9) บีกเกอร์ขนาด 125 ml
- 10) เครื่องแก้วที่จำเป็น
- 11) เทอร์โมมิเตอร์
- 12) หม้อสแตนเลส

##### 3.1.2 เครื่องมืออุปกรณ์

- 1) Column C18 (ZORBAX Eclipse Plus C18 size 4.6 × 100 mm)
- 2) Fourier transform infrared (FT-IR) (PerkinElmer, Frontier FTIR)
- 3) High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Agilent, LC 1260)
- 4) Low-angle powder X-ray diffraction (XRD) (Rigaku, DMAX 2200)
- 5) Scanning electron microscope (SEM) (JEOL, JSM-6400)
- 6) Sonicate water bath (Bandelin, Model DT512H)
- 7) Transmission electron microscopy (TEM) (JEOL, JEM-1200EX)
- 8) Thermogravimetric Analysis (TGA) (TA Instruments รุ่น Q50)
- 9) Vibrating sample magnetometer (VSM) (Lakeshore 730908, USA)
- 10) เครื่องนึ่งฆ่าเชื้อ ยี่ห้อ TOMY Digital Biology/JAPAN
- 11) เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิว (BET) (APP-Application, V-Sorb 2800P)

- 12) เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Shimadzu, UV-1800 240V)
- 13) เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง (GR-200, AND)
- 14) เครื่องเขย่า (Shaker) (LSI 3016R, LAB TECH)
- 15) เครื่องปั่นเหวี่ยงมากกว่า 6000 รอบต่อนาที (Centrifuge) (Digicen21R, Orto Alresa)
- 16) เครื่องวัดพีเอช (pH meter) (Mettler toledo รุ่น FE 20 Five easy )
- 17) เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) (C-MAGHS7, IKA)
- 18) ตู้อบ (Oven-UNB-500, Memmert)
- 19) ตู้ดูดควัน (S.K. powerable)
- 20) เตาอุณหภูมิสูง (Furnace ELF11/14, 14)
- 21) ชุดกรองแบบสุญญากาศ (Eyela ,A-1000s)

### 3.1.3 สารเคมี

- 1) 3-Aminopropyltriethoxysilane (>97%, Fluka)
- 2) Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) (Serva)
- 3) Graphite powder (<20  $\mu\text{m}$ , Sigma-Aldrich)
- 4) Iron(II) sulfate heptahydrate (AR Grade, CAS number 7782-63-0)
- 5) Iron(III) chloride hexahydrate (AR Grade, CAS number 10025-77-1)
- 6) Tetraethyl orthosilicate (TEOS) (98%, Reagent grade, Aldrich)
- 7) กลูตารัลดีไฮด์ ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) (50%, Sigma-aldrich)
- 8) กรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (96%, Carlo Erba)
- 9) กรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  96%, Carlo Erba)
- 10) กรดไฮโดรคลอริก (HCL) (5%, Carlo Erba)
- 11) โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (AR Grade, Quality Reagent Chemical Product)
- 12) โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) (AR Grade, Quality Reagent Chemical Product)
- 13) โซเดียมไนเตรท ( $\text{NaNO}_3$ ) (Carlo erba reagent)
- 14) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Carlo erba reagent)
- 15) ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) (AR Grade, Quality Reagent Chemical Product)
- 16) น้ำกลั่นความบริสุทธิ์สูง (DI Grad 1)
- 17) ฟอสฟอริก (HPLC grad) (HPLC Grade, RCI Labscan)

- 18) โพแทสเซียม ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (AR Grade, Quality Reagent Chemical Product)
- 19) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $\text{KMnO}_4$ ) (AR Grade, Quality Reagent Chemical Product)
- 20) แมกนีเซียมคลอไรด์ ( $\text{MgCl}_2$ ) (Carlo erba reagent)
- 21) เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (AR Grade, RCI Ladscan)
- 22) อะซิโตน ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) (AR Grade, Macron fine chemicals)
- 23) อะซิโตนไนไตรล์ ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (HPLC Grade, RCI Labscan)
- 24) เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) (AR Grade, RCI Ladscan)
- 25) เอทิลีนไกลคอล ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) (Ajax Finechem)
- 26) แอมโมเนีย ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (30%, Carlo Erba)
- 27) ออกซิเตตราไซคลิน (Oxytetracycline) (97%, Aldrich richard)
- 28) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (30%, Carlo Erba)

### 3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.2.1 สืบค้นและศึกษาบทความวิชาการและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

3.2.2 สังเคราะห์ตัวกลางการดูดซับที่มีคุณสมบัติแม่เหล็ก จำนวน 3 ชนิดได้แก่ ตัวดูดซับอนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก การดัดดัดซิลิกาออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์ที่เป็นแม่เหล็ก และการดัดดัดซิลิกาออกไซด์และหมู่อะมิโนบนกราฟีนออกไซด์ที่เป็นแม่เหล็ก

3.2.3 ศึกษาสมบัติทางกายภาพ-เคมีของตัวกลางดูดซับ ได้แก่ โครงสร้างของตัวกลางดูดซับโดย Powder X-ray Diffraction (XRD) พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) โดยไอโซเทอมปริมาณของไนโตรเจน ศึกษาลักษณะพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ศึกษาลักษณะพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) ศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับคาร์บอนโดยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) ปริมาณกราฟีนออกไซด์ วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนด้วยสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) และศึกษาสมบัติความเป็นแม่เหล็ก Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

3.2.4 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption Kinetics) ออกซิเตตราไซคลิน (OTC) และซัลฟาเมธอกซาโซล (SMX) ตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น ที่พีเอชเท่ากับ 7 โดยใช้เวลาในการดูดซับในช่วง 0-48 ชั่วโมง

3.2.5 ศึกษากลไกการดูดซับจากข้อมูลจลนพลศาสตร์ของการดูดซับโดยสร้างแบบจำลองการดูดซับ (Kinetic Model) ได้แก่ ปฏิกริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo-first order) และปฏิกริยาอันดับสองเสมือน (Pseudo-second order)

3.2.6 ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับยาปฏิชีวนะบนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่พีเอชเท่ากับ 7 โดยการสร้างไอโซเทอมการดูดซับที่ความเข้มข้นของน้ำเสียสังเคราะห์ในช่วง 2.5-25 มิลลิกรัมต่อลิตร และอัตราส่วนของตัวกลางดูดซับต่อสารละลายเท่ากับ 0.60 กรัมต่อลิตร

3.2.7 ศึกษาผลของพีเอชในช่วง 3 ถึง 9 ที่มีผลต่อสภาพประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับและรูป (form) ของยาปฏิชีวนะ ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับของตัวกลางดูดซับ

3.2.8 ศึกษาการดูดซับด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

### 3.3 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ

#### 3.3.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับชนิดกราฟีนออกไซด์ (GO)

1) เทกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ปริมาตร 120 มิลลิลิตร ลงในขวด Duran ขนาด 2 ลิตร ที่แช่อยู่ในอ่างน้ำแข็ง ซึ่งควบคุมให้อุณหภูมิคงที่ ที่ 0 องศาเซลเซียส

2) ใส่กราไฟต์ (Graphite) จำนวน 2 กรัมลงในกรดซัลฟิวริก พร้อมทั้งกวนสารให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)

3) จากนั้นเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $\text{KMnO}_4$ ) จำนวน 15 กรัม อย่างช้าๆ พร้อมทั้งกวนสารให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer) ในขั้นนี้จะเห็นสารผสมเป็นสีเขียว

4) ย้ายขวด Duran มาแช่ในอ่างที่ถูกควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 35 องศาเซลเซียส กวนสารผสมอย่างช้าๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5) หลังจากนั้นย้ายขวด Duran มาแช่ในอ่างน้ำแข็งอีกครั้งค่อยๆ ผสมน้ำกลั่น ปริมาตร 230 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก ควบคุมอุณหภูมิของสารผสมไม่ให้เกินกว่า 20 องศาเซลเซียส ในขั้นนี้สารผสมจะปรากฏสีม่วงเข้มและเกิดควันเนื่องจากการผสมน้ำลงในสารผสม

6) กวนสารผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

7) เติมน้ำกลั่นปริมาตร 700 มิลลิลิตรและกวนเป็นเวลา 5 นาที

8) หลังจากนั้นเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) เข้มข้น 30% ปริมาตร 20 มิลลิลิตร สารผสมจะปรากฏสีเหลืองใส

9) แยกกราฟีนออกไซด์ออกจากสารละลายด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) ที่ความเร็ว 5000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาที

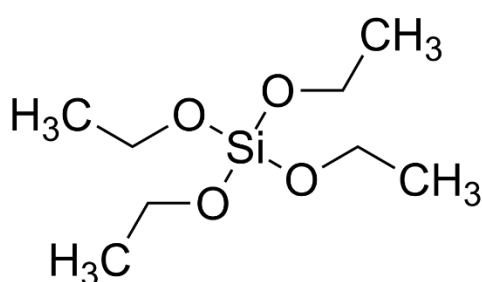
10) ล้างกราฟีนออกไซด์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 5% จำนวน 3 ครั้ง เพื่อชะอิออนโลหะ จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นอีก 3 ครั้งเพื่อชะกรดที่ตกค้างอยู่

11) นำกราฟีนที่ได้ใส่ในถ้วยครุชิลและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา อย่างน้อย 12 ชั่วโมง

### 3.3.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กตั้งต้น (GO-SP)

- 1) ชั่งกราฟีนออกไซด์ 0.10 กรัม ใส่บีกเกอร์จากนั้นเติมเอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) ปริมาตร 32 มิลลิลิตร(บีกเกอร์ 1)
- 2) ชั่งแมกนีไทต์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 10 กรัม ใส่บีกเกอร์จากนั้นเติมเอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) ปริมาตร 14 มิลลิลิตร (บีกเกอร์ 2)
- 3) จากนั้นนำทั้ง 2 บีกเกอร์ไป Sonicate เป็นเวลา 20 นาที แล้วผสมสารละลายทั้งสอง
- 4) ย้ายบีกเกอร์มาที่เครื่องกวนสารละลาย เติมกลูตารัลดีไฮด์ (Glutaraldehyde) ปริมาตร 1.91 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 5) ล้างตัวกลางดูดซับด้วยด้วยน้ำกลั่นจำนวน 3 ครั้ง โดยแยกตัวกลางดูดซับออกจากสารละลายด้วย แม่เหล็ก
- 6) นำตัวกลางดูดซับที่ได้ใส่ถ้วยครุชิลและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง

### 3.3.3 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับคอมโพสิตเมโซพอร์ซิซิลิกาแมกเนติกกราฟีนออกไซด์ (GO-SP-SiO<sub>2</sub>)

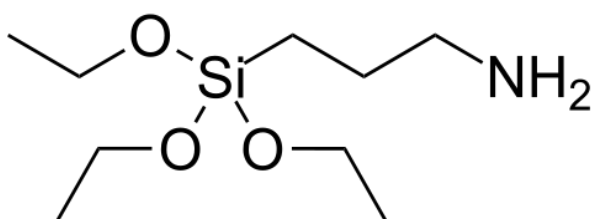


ภาพที่ 3-1 โครงสร้างทางเคมีของ Tetraethyl orthosilicate

- 1) ชั่งซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) 0.5 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตรในขวด Duran
- 2) เติม GO-SP 0.05 กรัม และนำไป Sonicate เป็นเวลา 30 นาที

- 3) หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่นปริมาตร 400 มิลลิลิตร และ 0.1 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ตามลำดับแล้วนำไป Sonicate เป็นเวลา 10 นาที
- 4) หลังจากนั้น ย้ายขวดDuran มาในอ่างน้ำ ภายใต้การกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก ควบคุมอุณหภูมิของสารผสมที่อุณหภูมิห้อง 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- 5) เติมสารละลายเทตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) และ เอทานอล (EtOH ) ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร ที่เตรียมไว้ ตามลำดับ
- 6) กวนผสมสารด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก ควบคุมอุณหภูมิของสารผสมที่อุณหภูมิห้อง 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 7) ล้างด้วยตัวกลางดูดซับด้วยน้ำบริสุทธิ์ 3 ครั้งและแยกตัวกลางดูดซับออกจากสารละลายด้วยแม่เหล็ก
- 8) นำตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ใส่ในขวดก้นกลมเพื่อทำการ Reflux
- 9) เติมอะซิโตน ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้น Reflux ในอ่างน้ำที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 10) นำไปล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์ 3 ครั้ง และแยกตัวกลางดูดซับออกจากสารละลายด้วยแม่เหล็ก
- 11) นำตัวกลางดูดซับที่ได้ใส่ด้วย crucible และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

### 3.3.4 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับคอมโพสิตเมโซพอร์ซิลิกาแมกเนติกกราฟีนออกไซด์ที่ต่อติดหมู่อะมิโน (GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>)



ภาพที่ 3-2 โครงสร้างทางเคมีของ 3-Aminopropyltriethoxysilane

- 1) ชั่งซิลิเกตไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) 0.5 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตรในขวด Duran
- 2) เติม GO-SP 0.05 กรัม และนำไป Sonicate เป็นเวลา 30 นาที

- 3) หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่น ปริมาตร 400 มิลลิลิตร และ 0.1 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ตามลำดับ แล้วนำไป Sonicate เป็นเวลา 10 นาที
- 4) หลังจากนั้น ย้ายขวดDuran มาในอ่างน้ำ ภายใต้การกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก ควบคุมอุณหภูมิของสารผสมที่อุณหภูมิห้อง 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- 5) เติมสารละลาย เททระเอทิลออร์ทิลิเกต (TEOS) และ เอทานอล (EtOH ) ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร ที่เตรียมไว้ ตามลำดับ
- 7) กวนผสมสารด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก ควบคุมอุณหภูมิของสารผสมที่อุณหภูมิห้อง 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- 8) เติม 3-Aminopropyltriethoxysilane ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
- 9) ล้างด้วยตัวกลางดูดซับด้วยน้ำบริสุทธิ์ 3 ครั้งและ แยกตัวกลางดูดซับออกจากสารละลายด้วยแม่เหล็ก
- 10) นำตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ใส่ในขวดก้นกลมเพื่อทำการ Reflux
- 11) เติมอะซิโตน ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้น Reflux ในอ่างน้ำที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 12) นำตัวกลางดูดซับที่ได้ใส่ด้วยครุชชีเบลและแยกตัวกลางดูดซับออกจากสารละลายด้วยแม่เหล็ก
- 13) อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

### 3.4 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนข้างต้น ตามพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 พารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

| พารามิเตอร์             | เครื่องมือ/วิธีการวิเคราะห์                                                  |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| ความสมบูรณ์ของโครงสร้าง | Powder X-ray Diffraction (XRD)                                               |
| พื้นที่ผิวจำเพาะ        | N <sub>2</sub> adsorption isotherm                                           |
| หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว   | Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)                              |
| ประจุบนพื้นผิว          | Acid-Base Titration                                                          |
| สัณฐานวิทยา             | Scanning Electron Microscopy (SEM)<br>Transmission Electron Microscopy (TEM) |
| สมบัติความเป็นแม่เหล็ก  | Vibrating Sample Magnetometer (VSM)                                          |

### 3.4.1 การวิเคราะห์ความสมบูรณ์ของโครงสร้าง

ทำการวิเคราะห์ความสมบูรณ์ของโครงสร้างของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน หรือ XRD ซึ่งอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่อง Powder X-ray Diffraction (XRD) ยี่ห้อ Rigaku DMAX 2200 ด้วยรังสีเอกซ์ชนิด Cu K $\alpha$  ที่ Scanning rate 1,000 deg min<sup>-1</sup> ในช่วง 5° – 80° (2 $\theta$ )

### 3.4.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400 ก่อนทำการวิเคราะห์นำตัวกลางดูดซับผสมกับน้ำกลั่นที่ความเข้มข้น 0.5 กรัมต่อลิตร ทำให้เกิดการกระจายตัวในสารละลายด้วยคลื่นความถี่สูง (Sonicate) เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นหยดสารตัวอย่างลงบนสไลด์กระจก (Cover slid) ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการวิเคราะห์ต่อไป

### 3.4.3 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope)

ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) JEOL model JEM 2100 ก่อนทำการวิเคราะห์นำตัวกลางดูดซับผสมกับน้ำกลั่นที่ความเข้มข้น 0.5 กรัมต่อลิตร ทำให้เกิดการกระจายตัวในสารละลายด้วยคลื่นความถี่สูง (Sonicate) เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นหยดสารตัวอย่างลงบน Cu-C Grid ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการวิเคราะห์ต่อไป

### 3.4.4 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิวด้วยการไทเทรตกรด-เบส

เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 0.025 โมลาร์และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 0.1 โมลาร์ ในน้ำ DI 18.2 จากนั้นเตรียมสารละลายผสมที่มีปริมาณตัวกลางดูดซับ 0.1 กรัมต่อลิตร โดยทำให้สารละลายแต่ละขวดมีค่าพีเอชต่างกันด้วยการเติม HCl หรือ NaOH 0.05 0.1 0.5 และ 1 มิลลิลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร และควบคุมความแรงของประจุเท่ากับ 0.01 โมลาร์ ด้วยสารละลาย NaCl จากนั้นนำน้ำตัวอย่างไปเขย่า 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง แล้วนำค่าที่ได้มาแทนลงในสมการที่ 3-1

$$\text{Surface charge } \left( \frac{\text{C}}{\text{g}} \right) = \frac{\{[\text{HCl}] - [\text{NaOH}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]\}}{M} \times 96,500 \quad (3-1)$$

เมื่อ  $[\text{HCl}]$  = ความเข้มข้นของ HCL ที่เติม (mol/L)  
 $[\text{NaOH}]$  = ความเข้มข้นของ NaOH ที่เติม (mol/L)  
 $[\text{H}^+]$  = ความเข้มข้นของโปรตอนไฮดรอกไซด์ไอออน (mol/L)  
 คำนวณได้จาก  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$   
 $[\text{OH}^-]$  = ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออน (mol/L)  
 คำนวณได้จาก  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$  และ  $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$   
 $96,500$  = ค่าคงที่ฟาราเดย์ (C/mol)  
 $M$  = น้ำหนักของตัวกลางดูดซับ (g/L)

### 3.4.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ

ทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ไอโซเทอร์มการดูดซับของไนโตรเจน โดยใช้เครื่อง Autosorb-1 Quantachrome Automatic Volumetric Sorption Analyzer ยี่ห้อ V-Sorb รุ่น 2800P ที่ 77 องศาเคลวิน ก่อนทำการวิเคราะห์นำตัวอย่าง 0.20 กรัม อบเพื่อไล่อากาศที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆที่อาจจะอยู่บนพื้นผิว พื้นที่ผิวจำเพาะ ( $S_{\text{BET}}$ ) คำนวณโดยใช้สมการของ Brunner-Elmer-Teller (BET) โดยการใช้ข้อมูลไอโซเทอร์มการดูดซับของไนโตรเจน สำหรับขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุน สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Barrett-Joyner-Haled (BJH)

### 3.4.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

ทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวกราฟีนออกไซด์ โดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared (FT-IR) ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Frontier FT-IR) วิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคป ช่วงสเปกตรัม  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  เตรียมตัวอย่างก่อนทำการวิเคราะห์โดยผสมผงตัวกลางดูดซับกับ KBr แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเก็บในเดสิคเคเตอร์ก่อนทำการวิเคราะห์ เพื่อลดผลกระทบจากการรบกวนที่เกิดจากความชื้น

### 3.4.7 การวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กด้วยเทคนิคการสั่น

ทำการวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับโดยใช้เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กโดยวิธีการสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer; VSM) ยี่ห้อ Lakeshore รุ่น 730908, USA ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 วินาที

### 3.5 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ

#### 3.5.1 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเบื้องต้น

ทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเบื้องต้นกับยาปฏิชีวนะ จำนวน 3 ชนิด คือ ยาซีโพรฟลอกซาซิน (Ciprofloxacin: CIP) เป็นยาปฏิชีวนะกลุ่มควิโนโลน ยาออกซิเตตราไซคลิน (Oxytetracycline : OTC) เป็นยาปฏิชีวนะกลุ่มเตตราไซคลิน และยาซัลฟาเมธอกซาโซล (Sulfamethoxazole: SMX) เป็นยาในกลุ่มซัลฟานาไมด์ เพื่อเลือกยาปฏิชีวนะตัวทางดูดซับให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด

#### 3.5.2 การศึกษาผลของระยะเวลาต่อการดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของยาปฏิชีวนะด้วยตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีคุณสมบัติแม่เหล็ก ซึ่งเลือกจากการศึกษาในหัวข้อ 3.5.1 เปรียบเทียบกับตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กตั้งต้น (GO-SP)

- 1) เตรียม Stock solution ยาปฏิชีวนะที่ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ในเมทานอล ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร
- 2) เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ออกซิเตตราซัยคลินในขวดปรับปริมาตร ที่ความเข้มข้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร ควบคุมพีเอชของสารละลายเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
- 3) ชั่งตัวอย่างตัวกลางดูดซับชนิดกราฟีนออกไซด์ ปริมาณ 0.020 กรัม ใส่ลงไปในขวดรูปชมพู่
- 4) เติมน้ำเสียสังเคราะห์ ปริมาตร 35 มิลลิลิตร
- 5) นำขวดตัวอย่างไปใช้คลื่นความถี่สูง (Sonicate) เป็นเวลา 15-30 นาที หรือเมื่อเห็นว่า กราฟีนออกไซด์แขวนลอยเข้ากันกับสารละลายบัฟเฟอร์ไม่จับเป็นก้อน
- 6) นำขวดตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส 250 รอบต่อนาที โดยเก็บสารละลายตัวอย่างที่เวลา 5, 15, 30, 45 นาที 1, 2, 4, 6, 8, 16, 24, 30, 40 และ 48 ชั่วโมง
- 7) กรองแยกตัวกลางดูดซับออกด้วยตัวกรอง Nylon membrane filter (pore size 0.22  $\mu\text{m}$ )
- 8) นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี - วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-vis spectrophotometer)

### 3.5.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับยาปฏิชีวนะ

เตรียมตัวอย่างน้ำที่มียาปฏิชีวนะที่ความเข้มข้น 5 ถึง 25 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ควบคุมพีเอชของสารละลายเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม Ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

- 1) ชั่งตัวกลางดูดซับ 0.020 กรัม
- 2) เติมน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 35 มิลลิลิตร ตามความเข้มข้นที่เตรียมไว้
- 3) นำขวดตัวอย่างไป Sonicate เป็นเวลา 15-30 นาที
- 4) นำขวดตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่อุณหภูมิห้องความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที จนเข้าสู่ภาวะสมดุล (ประมาณ 36 ชั่วโมง)
- 5) กรองแยกตัวกลางดูดซับออกจากสารละลายด้วยตัวกรอง Nylon membrane filter (pore size 0.45 ไมโครเมตร)
- 6) วิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)

### 3.5.4 ศึกษาผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ

- 1) เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีออกซิเตตราซัยคลินที่ความเข้มข้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใส่ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่พีเอช 3, 5, 7 และ 9
- 2) ชั่งตัวกลางดูดซับ GO-SP ปริมาณ 0.020 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ
- 3) เติมน้ำเสียสังเคราะห์ ปริมาตร 35 มิลลิลิตร ตามความเข้มข้นที่เตรียมไว้
- 4) นำขวดตัวอย่างไปทำให้การกระจายตัวในตัวทำละลายด้วยคลื่นความถี่สูง (Sonicate) เป็นเวลา 15-30 นาที หรือเมื่อเห็นว่าตัวกลางดูดซับแขวนลอยเข้ากันกับสารละลายบัฟเฟอร์ไม่จับเป็นก้อน
- 5) นำขวดตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า (Shaker) ที่อุณหภูมิห้องความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที จนเข้าสู่ภาวะสมดุล (ประมาณ 30 ชั่วโมง)
- 6) กรองแยกตัวกลางดูดซับออกด้วยตัวกรอง Nylon membrane filter (pore size 0.45  $\mu\text{m}$ )
- 7) นำสารละลายที่ได้จากการกรองไป วิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-vis spectrophotometer)

### 3.6 การศึกษากลไกการดูดซับด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

ทำการวิเคราะห์กลไกการดูดซับโดยอาศัยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ด้วยรังสีเอกซ์ แล้ววิเคราะห์โฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาในช่วง 0 – 800 eV

### 3.7 การวัดปริมาณความเข้มข้นของยาปฏิชีวนะด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์

วัดปริมาณความเข้มข้นของยาปฏิชีวนะที่ความเข้มข้นสูงด้วยวิธีการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร (Absorbance) ด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-vis Spectrophotometer) (UV-1800 240V, Shimadzu cooperation, Japan) โดยทำการวิเคราะห์โดยใช้ยาปฏิชีวนะ 3 ชนิด OTC, CIP และ SMX ที่ความยาวคลื่น 274, 270 และ 258 นาโนเมตร ตามลำดับ

## บทที่ 4

### ผลการศึกษาและการอภิปรายผล

#### 4.1 การหาวิธีการที่เหมาะสมในการวิเคราะห์อนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก

คณะผู้ทำวิจัยได้สืบค้นข้อมูลเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก และได้ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับหลายวิธี ได้แก่ วิธีที่ 1 อิมเพรคเนชันของสารประกอบเหล็ก เช่น เหล็กซัลเฟต เหล็กคลอไรด์ บนกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ [29, 49] และ วิธีที่ 2 การตรึงอนุภาคแมกนีไทต์คอลลอยด์ด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ เช่น หมู่อะมิโน ( $\text{NH}_2$ ) แล้วเคลือบด้วยกราฟีนออกไซด์ [30] โดยได้ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับรายละเอียดดังตาราง ที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 รายละเอียดตัวกลางดูดซับที่ทำการสังเคราะห์เพื่อหาวิธีที่เหมาะสม

| ที่ | ชื่อตัวกลางดูดซับ        | วิธีการสังเคราะห์                                                                                        |
|-----|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | GO-SP                    | อิมเพรคเนชันของสารประกอบเหล็กบนกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้                                             |
| 2   | GO-A-SP                  | การตรึงอนุภาคแมกนีไทต์คอลลอยด์ด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ เช่น หมู่เอมีน แล้วต่อติดด้วยกราฟีนออกไซด์        |
| 3   | GO-SP-SiO <sub>2</sub>   | การต่อติดซิลิกาบนตัวกลางดูดซับ GO-SP                                                                     |
| 4   | M-GO-SP-SiO <sub>2</sub> | การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดเมอร์แคปโตโดยวิธี post-grafting บนตัวกลาง GO-SP-SiO <sub>2</sub>        |
| 5   | GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> | การต่อติดซิลิกาและหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดอะมิโนโดยวิธีคอนเดนเซชันร่วม (Co-condensation) บนตัวกลาง GO-SP |

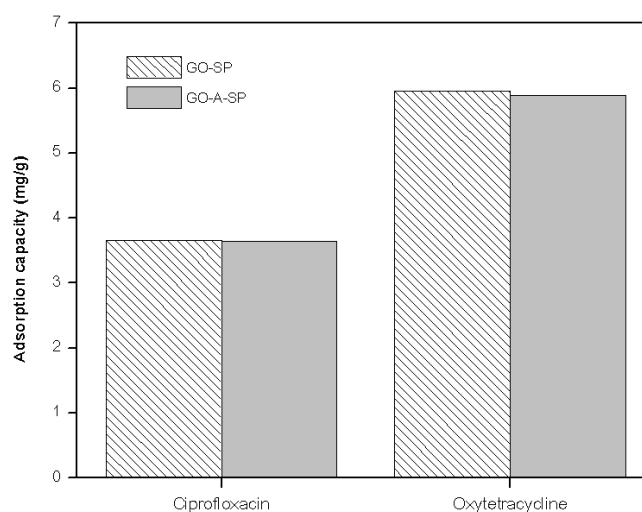
หมายเหตุ: GO หมายถึง กราฟีนออกไซด์, SP หมายถึง แมกนีไทต์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) , A หมายถึง หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดหมู่อะมิโน, M หมายถึง หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดหมู่เมอร์แคปโต และ SiO<sub>2</sub> หมายถึง ซิลิกาออกไซด์

จากนั้นนำตัวกลางที่สังเคราะห์ได้มาทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเบื้องต้นกับยาปฏิชีวนะ จำนวน 2 ชนิด คือ ยาซิโปรฟลอกซาซิน (Ciprofloxacin: CIP) เป็นยาปฏิชีวนะกลุ่มควิโนโลน และยาออกซิเตตราไซคลิน (Oxytetracycline : OTC) เป็นยาปฏิชีวนะกลุ่มเตตราไซคลิน ร่วมกับการเปรียบเทียบโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพและเคมีที่ได้จากการสืบค้น

ข้อมูลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เพื่อเลือกวิธีการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งผลการศึกษา มีรายละเอียดดังนี้

#### 4.1.1 ผลของความแตกต่างของวิธีการสังเคราะห์

พบว่า ตัวกลางดูดซับชนิด GO-SP (สังเคราะห์ด้วยวิธีอิมเพคเนชันของสารประกอบเหล็กบนกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้) และ GO-A-SP (สังเคราะห์แบบการตรึงอนุภาคแมกนีไทต์คอลลอยด์ด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์แล้วเคลือบด้วยกราฟีนออกไซด์) มีประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะทั้งสองชนิดเท่ากัน (รูปที่ 4-1) อาจเป็นเพราะปริมาณ GO ที่ต่อติดได้ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามหากเปรียบเทียบปริมาณตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละ batch ร่วมกับข้อมูลโครงสร้างและสมบัติกายภาพและเคมีของอนุภาคราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละงานวิจัยพบว่า วิธีที่น่าจะเหมาะสมสำหรับใช้เตรียมเป็นตัวกลางดูดซับคือ อิมเพคเนชันของสารประกอบเหล็กบนกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ (GO-SP)



รูปที่ 4-1 ประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะซีโปรฟลอกซาซินและออกซีเตตราไซคลินบนตัวกลางดูดซับ GO-SP และ GO-A-SP ที่ระดับความเข้มข้นเริ่มต้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชสารละลายเท่ากับ 7 ความเร็วรอบในการเขย่า 250 รอบต่อนาที

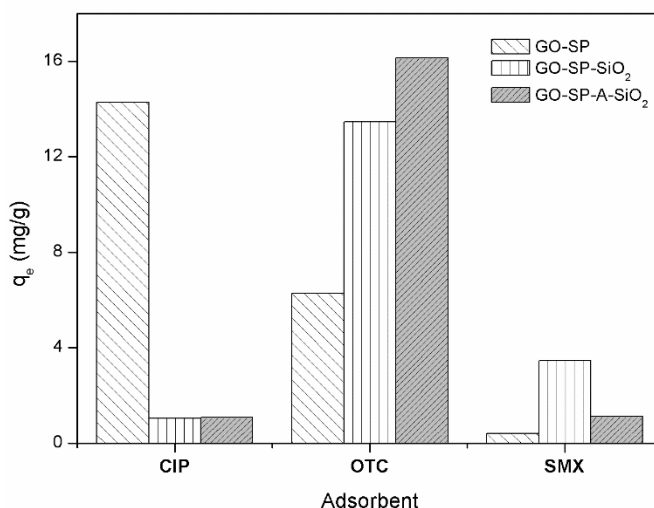
#### 4.1.2 ผลของการต่อติดซิลิกาบนตัวกลางดูดซับ GO-SP

จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะเบื้องต้นของตัวกลางดูดซับ GO-SP สังเกตได้ว่าสารละลายภายหลังผ่านการดูดซับด้วย GO-SP มีสีเหลืองส้มอ่อนๆ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการหลุดของไอออนของเหล็กตามตัวกลางดูดซับ แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับสารตกค้างจากยา ซึ่งมีงานวิจัยที่ก่อนหน้านี้รายงานว่าไอออนของโลหะ (metal ion) เช่น  $\text{Cu}^{2+}$ ,

$\text{Fe}^{2+}$  สามารถเกิดกลไกคีเลชัน (chelation) กับยาปฏิชีวนะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ดังนั้น เพื่อเพิ่ม stability คณะผู้วิจัยจึงมีแนวคิดทำการเคลือบ GO-SP ด้วยซิลิกา ซึ่งจากการศึกษา พบว่า GO-SP-SiO<sub>2</sub> สามารถลดการหลุดของเหล็กไอออนได้จริง รวมทั้งให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสูงกว่า GO-SP ตั้งต้นอีกด้วย (รูปที่ 4-2) เนื่องมาจากการต่อติดซิลิกาคาดว่าทำให้ตัวกลางดูดซับมีความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชัน [50] จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มขึ้น

#### 4.1.3 ผลของการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนตัวกลางดูดซับ GO-SP

พบว่า เมื่อทำการต่อติดซิลิกาและหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดอะมิโนโดยวิธีคอนเดนเซชันร่วม (Co-condensation) บนตัวกลาง GO-SP พบว่า GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ให้ประสิทธิภาพการดูดซับยาออกซีเตตราไซคลิน (OTC) สูงกว่า GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP ซึ่งมีการต่อติดซิลิกาเพียงอย่างเดียว (รูปที่ 4-2) ในขณะที่ GO-SP-SiO<sub>2</sub> การดูดซับ SMX ได้สูงกว่า GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP นอกจากนี้ GO-SP สามารถดูดซับ CIP ได้ดีกว่าตัวกลางดูดซับที่มีการดัดแปรพื้นผิว จากผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่า หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่ต่อติดบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับมีผลต่อลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ ร่วมกับโครงสร้างของยาปฏิชีวนะที่แตกต่างกัน ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับ



รูปที่ 4-2 ผลของการต่อติดหมู่ฟังก์ชันต่อประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะ ที่ระดับความเข้มข้นเริ่มต้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชสารละลายเท่ากับ 7 ความเร็วรอบในการเขย่า 250 รอบต่อนาที

จากผลการทดลองดังกล่าว จึงทำให้คณะผู้วิจัยเลือกตัวกลางดูดซับจำนวน 2 ชนิด คือ GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> เพื่อใช้ทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะ จำนวน 2 ชนิด ซึ่งพบในสิ่งแวดล้อมจริง คือ 1) ออกซีเตตราไซคลิน (Oxytetracycline, OTC) เป็นตัวแทน

ยาในกลุ่ม Tetracycline และ 2) ซัลฟาเมธอกซาโซล (Sulfamethoxazole, SMX) เป็นตัวแทนยาในกลุ่ม Sulfanamide เนื่องจากให้ประสิทธิภาพการดูดซับดีกว่า GO-SP ตั้งต้น เนื่องจากงานวิจัยนี้เน้นการดัดแปรตัวกลางดูดซับตั้งต้นให้มีสมรรถนะการดูดซับยาปฏิชีวนะดีขึ้น

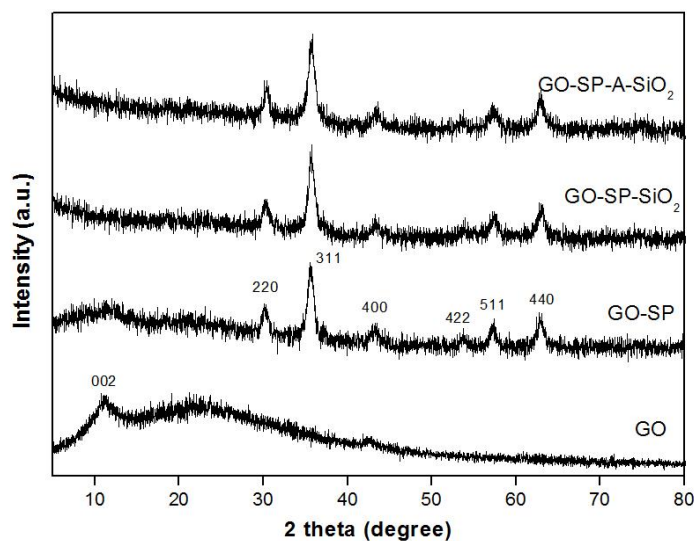
## 4.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

งานวิจัยได้สังเคราะห์ตัวกลางดูดซับกราไฟท์ที่เป็นแม่เหล็กตั้งต้น (GO-SP) ตัวกลางดูดซับคอมโพสิตเมโซพอร์สซิลิกาแมกเนติกกราไฟท์ (GO-SP-SiO<sub>2</sub>) ตัวกลางดูดซับคอมโพสิตเมโซพอร์สซิลิกาแมกเนติกกราไฟท์ที่ต่อติดหมู่อะมิโน (GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>) จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ ซึ่งมีผลการศึกษา ดังนี้

### 4.2.1 โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับ

จากผลการวิเคราะห์ตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิด GO, GO-SP, GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> โดยใช้เครื่อง X-Ray Powder Diffraction (XRD) ทำการวิเคราะห์ที่  $2\theta = 5.0$  ถึง  $80.0$  โดยโครงสร้างผลึกของสารที่สังเคราะห์นั้นแสดงดังรูปที่ 4-3 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ GO มีพีคหลักที่  $2\theta = 11.69^\circ$  ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างหกเหลี่ยมเรียงตัวของ GO นอกจากนี้ GO มีค่าระยะห่างระหว่างชั้นของอนุภาค (d-spacing) เท่ากับ 0.76 นาโนเมตร และเมื่อเปรียบเทียบกับ d-spacing ของกราฟไฟท์ (d-spacing  $\cong 0.34$  นาโนเมตร;  $2\theta = 26.7^\circ$ ) พบว่ามีค่าสูงกว่ากราฟไฟท์ แสดงถึงการมีอยู่ของหมู่ออกซิเจนต่างๆ ในแต่ละชั้นบนพื้นผิวของกราฟไฟท์ภายหลังการเกิดกระบวนการออกซิเดชัน [51]

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของกราไฟท์ที่ต่อติดกับอนุภาคแม่เหล็ก (GO-SP) พบพีคหลักที่ค่า  $2\theta = 29.0^\circ$   $35.5^\circ$   $43.0^\circ$   $56.9^\circ$  และ  $62.8^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของแมกเนไทต์ (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของ GO และ GO-SP พบว่า GO-SP ไม่ปรากฏพีคที่  $2\theta = 11.69^\circ$  อาจเป็นไปได้ว่าโครงสร้างผลึกของ GO ถูกทำลาย เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาแบบการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ระหว่างอนุภาคแมกเนไทต์ และ GO ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับรายงานวิจัยที่ผ่านมา [51] นอกจากนี้ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> มีลักษณะพีคเช่นเดียวกับ GO-SP ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการต่อติด GO-SP ด้วยซิลิกาและหมู่อะมิโน ไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของ GO-SP

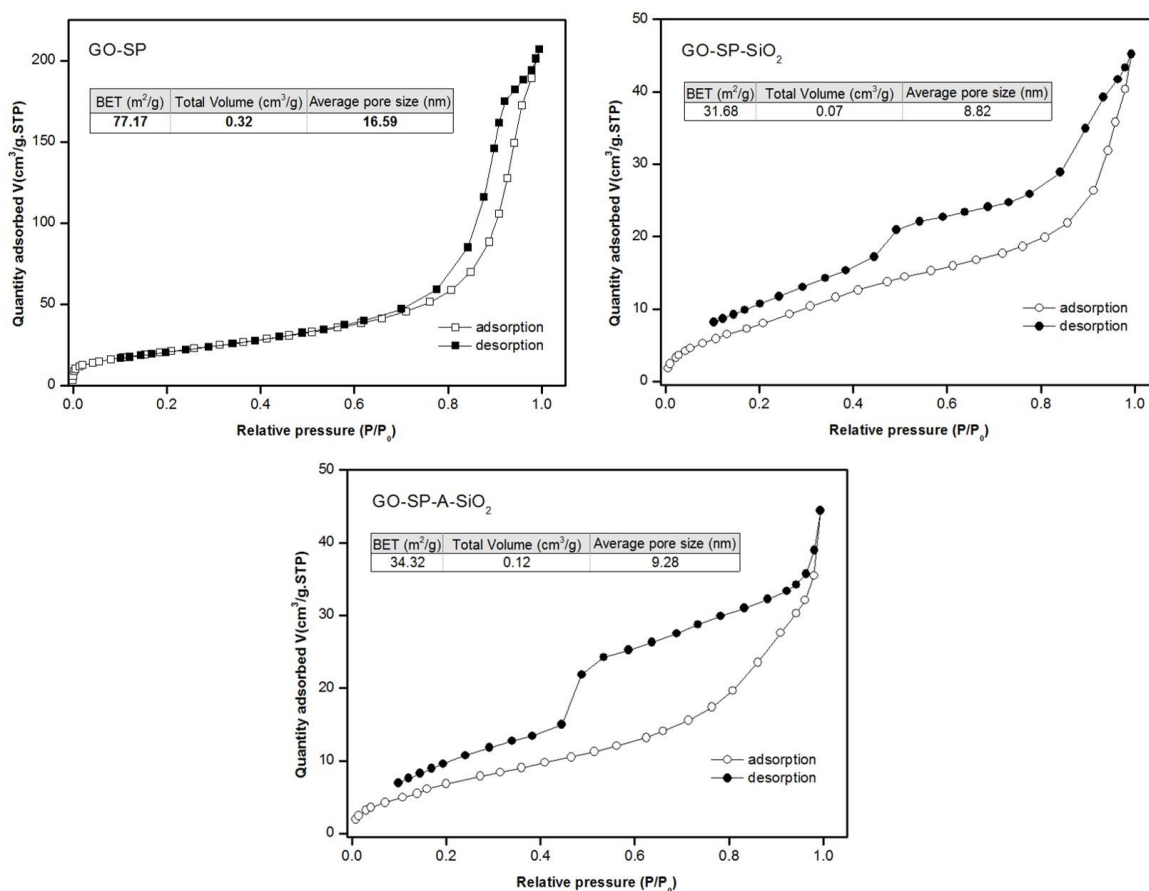


รูปที่ 4-3 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับ (XRD)

#### 4.2.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน

เมื่อนำปริมาณการดูดซับและคายซับของก๊าซไนโตรเจนของตัวกลางดูดซับ มาสร้างกราฟไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับก๊าซไนโตรเจน จะสามารถหารูปแบบความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์และปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับต่อพื้นที่ตัวกลางดูดซับได้ จากรูปที่ 4-4 พบว่าเส้นไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของตัวกลางดูดซับทั้ง 3 ชนิด ไม่ซ้อนทับกัน จากการเกิดการควบแน่นคาปิลารีในรูพรุน ทำให้เกิดฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่ำ จากนั้นปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นปรากฏการณ์การดูดซับที่มักพบในวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง และจัดเป็นไอโซเทอร์มประเภทที่ 2 (Type-II) ตามการจำแนกประเภทของไอโซเทอร์มการดูดซับก๊าซของ

ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สามารถคำนวณได้จากการของ Brunner-Emmer-Teller (BET) และค่าขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนด้วยสมการ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) แสดงค่าดังตารางที่ 4-1 อย่างไรก็ตามเนื่องจากโครงสร้างพื้นฐานของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุน ดังนั้น ข้อมูลขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนที่ได้จากการคำนวณไอโซเทอร์มการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนนั้นไม่ควรนำมาพิจารณา เนื่องจากรูพรุนที่วิเคราะห์ได้อาจเกิดจากช่องว่างระหว่างอนุภาคของ SP หรือช่องว่างระหว่างแผ่นกราฟีนออกไซด์ที่ไม่ใช่รูพรุนในโครงสร้างของอนุภาค



รูปที่ 4-4 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับของก๊าซไนโตรเจนของตัวกลางดูดซับ

ตารางที่ 4-2 ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวกลางดูดซับต่างๆ

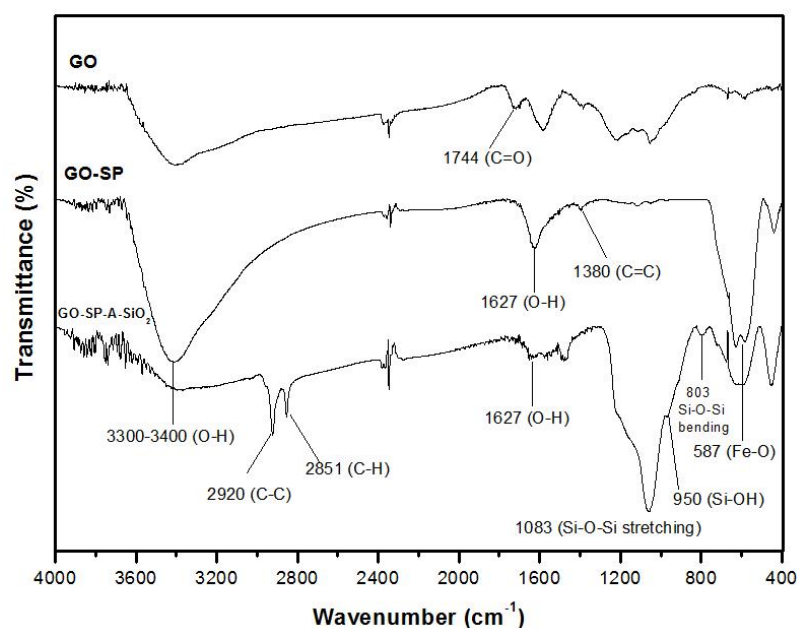
| ตัวกลางดูดซับ            | ขนาดรูพรุน (nm) | ปริมาตรรูพรุน (cm <sup>3</sup> /g) | พื้นที่ผิวจำเพาะ (m <sup>2</sup> /g) |
|--------------------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| GO-SP                    | 16.59           | 0.320                              | 77.17                                |
| GO-SP-SiO <sub>2</sub>   | 8.82            | 0.07                               | 31.68                                |
| GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> | 9.28            | 0.012                              | 34.32                                |

#### 4.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ GO, GO-SP และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) โดยสารอินทรีย์ จะดูดกลืนรังสี IR แล้วให้สเปกตรัมออกมา สเปกตรัมที่ได้จะแตกต่างกันตามชนิดของสารอินทรีย์ ในโมเลกุล สเปกตรัมของตัวกลางดูดซับทั้ง 3 ชนิด แสดงรูปที่ 4-5 (ทั้งนี้ สเปกตรัมของ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> มีลักษณะเช่นเดียวกับ GO-SP-SiO<sub>2</sub> จึงใช้สเปกตรัมของ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> เป็น

ตัวแทนของ)จากการวิเคราะห์สเปกตรัมของ GO พบว่า ตำแหน่งความถี่ที่  $3300-3400\text{ cm}^{-1}$  (O–H stretching) และที่  $1627\text{ cm}^{-1}$  (O–H bending) และพีกที่  $1744\text{ cm}^{-1}$  (C=O stretching) ของหมู่คาร์บอกซิลิก และ  $1053\text{ cm}^{-1}$  (C–O stretching) ของหมู่อีพอกซี [52] เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของ GO-SP พบว่า พีกที่  $1744\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเคยปรากฏบน GO หายไป รวมทั้งมีพีกใหม่เกิดขึ้นที่  $587\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีกของ Fe–O stretching ของอนุภาคแมกเนไทต์ [53] ผลจากสเปกตรัมดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคแมกเนไทต์สามารถติดบน GO ได้สำเร็จ

เมื่อทำการต่อติดซิลิกาและอะมิโนบน GO-SP พบว่า สเปกตรัมของ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> มีลักษณะคล้ายคลึงกันคือ ปรากฏพีกที่  $803\text{ cm}^{-1}$  (Si–O–Si bending)  $1083\text{ cm}^{-1}$  (Si–O stretching)  $950\text{ cm}^{-1}$  (Si–OH stretching) และพีกที่  $2920\text{ cm}^{-1}$  และ  $2851\text{ cm}^{-1}$  ที่แสดงถึง C–H stretching ของหมู่อัลคิล [54] อย่างไรก็ตาม N–H stretching ที่จะปรากฏที่  $3300-3400\text{ cm}^{-1}$  ของ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ไม่สามารถระบุได้

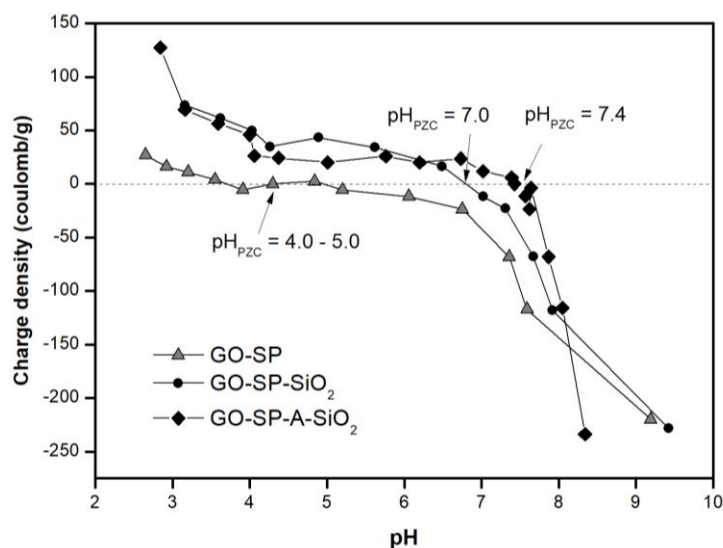


รูปที่ 4-5 สเปกตรัม FT-IR ของ GO, GO-SP, และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>  
(สเปกตรัมของ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> เป็นตัวแทนของ GO-SP-SiO<sub>2</sub>)

#### 4.2.4 การวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิว

ประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับสามารถดูได้จากค่าที่ทำให้พื้นผิวมีประจุรวมเป็นศูนย์ ( $\text{pH}_{\text{point of zero charge}}$ ,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) เมื่อค่าพีเอชสูงกว่า  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  พื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะมีประจุเป็นลบ ในทางกลับกันพื้นผิวของตัวกลางดูดซับมีประจุเป็นบวกเมื่อค่าพีเอชต่ำกว่า  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ซึ่งจากการหาประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับที่พีเอชต่างๆ ด้วยวิธีไทเทรตกรด-เบส (รูปที่ 4-6) พบว่า สภาพความเป็นประจุของพื้นผิวของตัวกลางดูดซับที่เปลี่ยนแปลงไปตามพีเอช และ

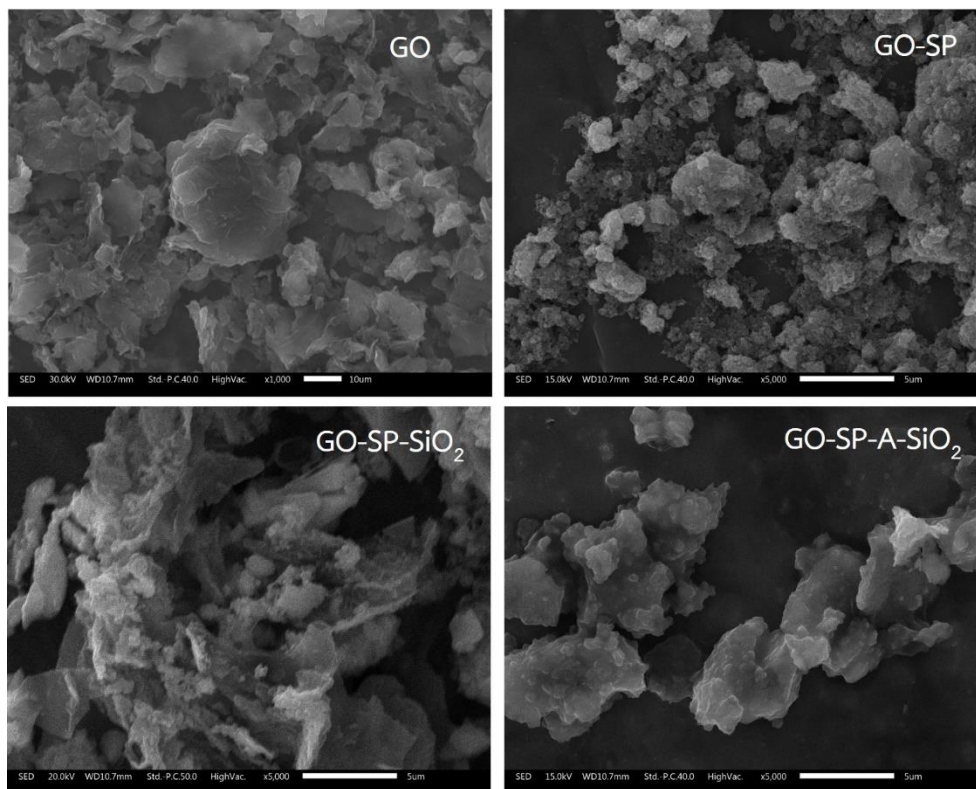
$pH_{PZC}$  ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน โดยค่า  $pH_{PZC}$  ของ GO-SP, GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> เท่ากับ 4.30, 7.02 และ 7.43 ตามลำดับ



รูปที่ 4-6 ความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ GO-SP, GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ที่ค่า Ionic strength เท่ากับ 10 mM

#### 4.2.5 การศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของอนุภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

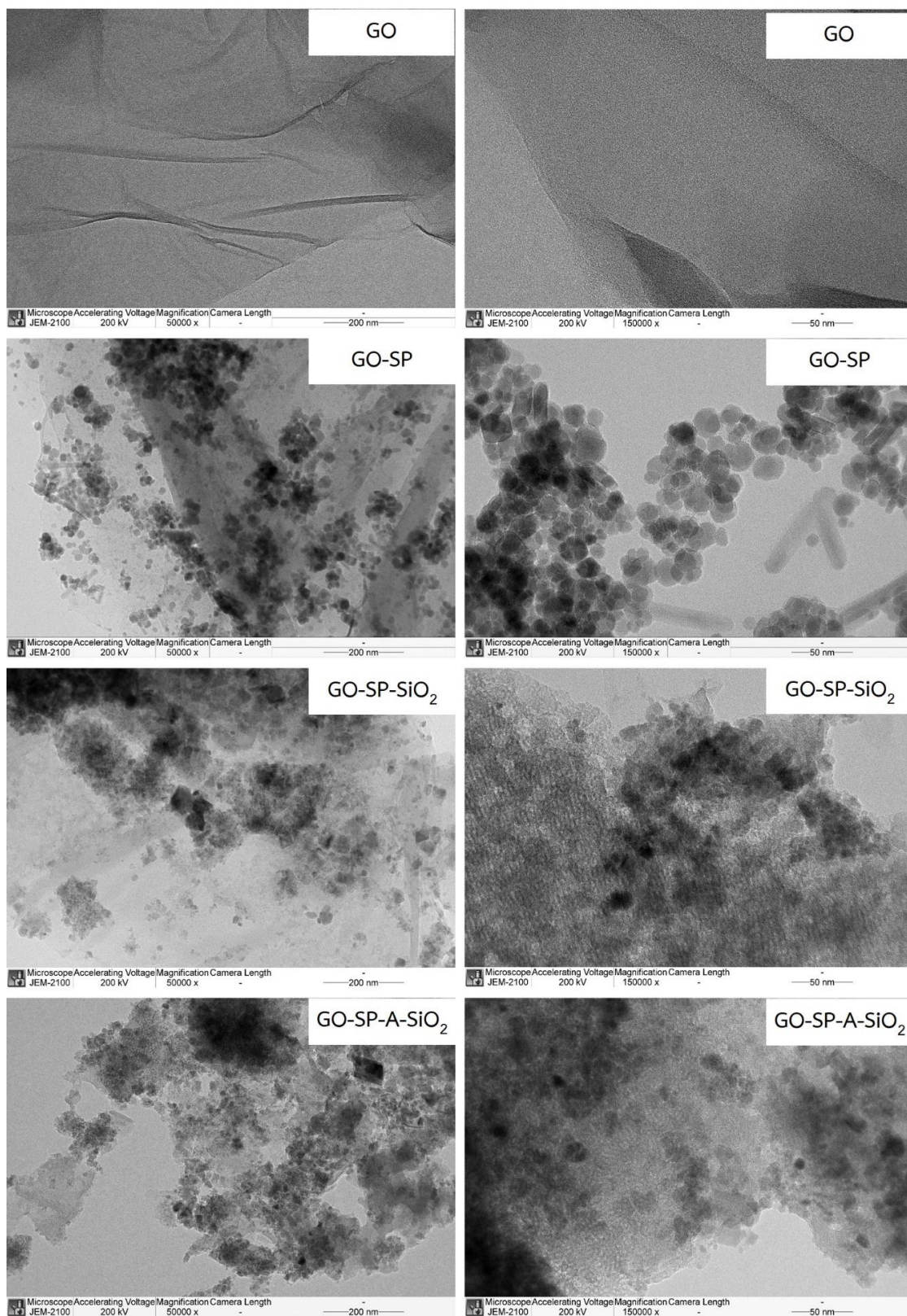
จากการศึกษาลักษณะการกายภาพโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) ของตัวกลางดูดซับ GO-SP, GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> แสดงดังรูปที่ 4-7 พบว่า พื้นผิวของ GO เป็นแผ่นเรียบและมีลักษณะเป็นชั้นๆ [30] และเมื่อต่อติดกับอนุภาคแมกเนไทต์ (GO-SP) พบว่า อนุภาคแมกเนไทต์เกาะบนพื้นผิวของ GO และเป็นก้อนกระจุกอย่างหนาแน่นส่งผลให้มีพื้นผิวที่ค่อนข้างขรุขระ [49] เมื่อทำการต่อติดซิลิกาบนพื้นผิว (GO-SP-SiO<sub>2</sub>) พบว่าพื้นผิวมีความเรียบมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ GO-SP ทั้งนี้อาจเป็นเพราะซิลิกาที่ต่อติดนั้นเคลือบอยู่บนผิวด้านบนของ GO-SP-SiO<sub>2</sub> สำหรับการต่อติดหมู่อะมิโนและซิลิกาพร้อมกัน (GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>) พบว่าจะมีลักษณะพื้นผิวเช่นเดียวกับ GO-SP-SiO<sub>2</sub>



รูปที่ 4-7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)  
ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

#### 4.2.6 การศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของอนุภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวกลางดูดซับของ GO-SP, GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ด้วยกำลังขยายที่ 50,000 เท่า และ 150,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4-8 พบว่า GO มีลักษณะเป็นแผ่นเรียบชั้นเดียว ซึ่งแสดงถึงการหลุดลอกของแผ่นกราฟีนออกไซด์ภายใต้การ sonicate [30] และหลังจากดัดแปรด้วยการต่อติดด้วยอนุภาคแมกเนไทต์ (GO-SP) พบการเกาะของอนุภาคแมกเนไทต์กระจายอยู่บนแผ่น GO ทำให้พื้นผิว GO-SP มีความขรุขระ ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM ที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 8) เมื่อพิจารณาภาพถ่ายของ GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบกับ GO-SP ที่กำลังขยายเท่ากันที่ 150,000 เท่า พบว่า อนุภาคแมกเนไทต์บนพื้นผิวของ GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ไม่ชัดเจน อีกทั้งมีลักษณะคล้ายรูปวงกลมขึ้นบนพื้นผิว อาจเป็นเพราะซิลิกาที่ทำการต่อติดนั้นเคลือบอยู่บนพื้นผิวของ GO-SP ซึ่งลักษณะดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งใช้วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเดียวกัน [20]

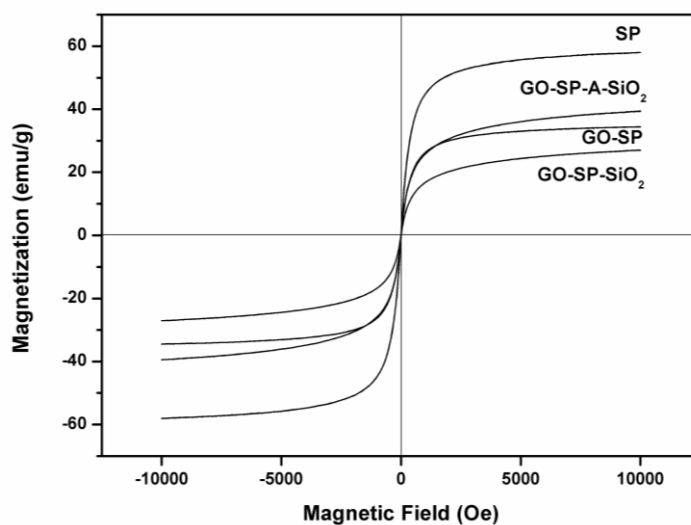


รูปที่ 4-8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 50,000 และ 150,000 เท่า

#### 4.2.7 การวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กด้วยเทคนิคตัวอย่างสั่น (Vibration sample magnetometer, VSM)

จากการศึกษาสมบัติแม่เหล็กด้วยเทคนิคตัวอย่างสั่น (VSM) ของ GO-SP, GO-SP-SiO<sub>2</sub>, และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบกับคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคแมกเนไทต์ (SP) จากกราฟในรูปที่ 4-9 พบว่า ตัวกลางดูดซับทั้ง 3 ชนิดรวมทั้ง SP มีคุณสมบัติเป็นซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic) โดย SP, GO-SP, GO-SP-SiO<sub>2</sub> , และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> มีค่าความเป็นแม่เหล็กเท่ากับ 58.00, 34.44, 26.98 และ 39.30 ตามลำดับ

เมื่อนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบพบว่า GO-SP มีค่าความเป็นแม่เหล็กน้อยกว่า SP อาจเป็นเพราะมีการดูดซับด้วยกราฟีนออกไซด์ จึงทำให้ค่าความเป็นแม่เหล็กมีค่าน้อยลง [46, 55] นอกจากนี้เมื่อทำการดูดซับซิลิกาบนพื้นผิวของ GO-SP พบว่าค่าความเป็นแม่เหล็กลดลงเนื่องจากซิลิกาเคลือบอยู่บนพื้นผิวของ GO-SP ในกรณีของ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ที่มีค่าเพิ่มขึ้นยังไม่สามารถอธิบายได้ อาจต้องมีการทดลองซ้ำ



รูปที่ 4-9 สมบัติความเป็นแม่เหล็กของ SP, GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>, GO-SP และ GO-SP-SiO<sub>2</sub>

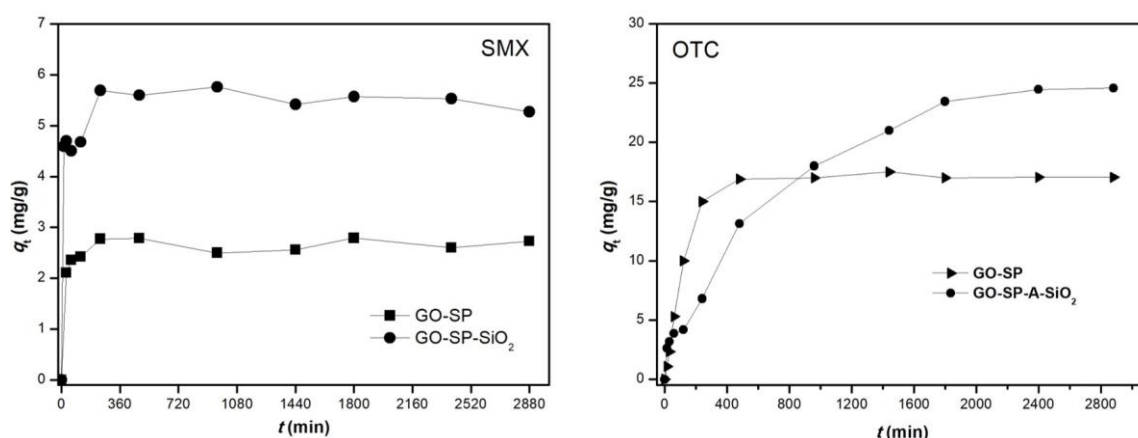
### 4.3 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

#### 4.3.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับยาปฏิชีวนะ OTC และ SMX บนตัวกลางดูดซับ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-SiO<sub>2</sub> ตามลำดับ เปรียบเทียบตัวกลางดูดซับ GO-SP ตั้งต้นควบคุมค่าพีเอชของสารละลายเท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 250 rpm เก็บตัวอย่างตั้งแต่วันที่ 0 ถึง 48 ชั่วโมง สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่สารดูดซับที่เวลาใดๆ ในสารละลายเทียบกับเวลา (ดังรูปที่ 4-10) พบว่า

ตัวกลางดูดซับ GO-SP-SiO<sub>2</sub> ดูดซับยาปฏิชีวนะ SMX ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10 mg/L อย่างรวดเร็วและเข้าสู่สมดุลที่เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง นอกจากนี้ระยะเวลาเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ OTC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 25 mg/L บนตัวกลางดูดซับ GO-SP และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> เท่ากับ 8 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าการดูดซับยาปฏิชีวนะบน GO-SP เข้าสู่สมดุลได้เร็วกว่าเนื่องจาก GO-SP ไม่มีโครงสร้างของรูพรุน จึงทำให้ Adsorbate สามารถทำอันตรกิริยากับ active sites ของตัวกลางดูดซับได้อย่างรวดเร็วเมื่อเปรียบเทียบกับ GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ที่มีลักษณะเป็นโครงสร้างรูพรุน

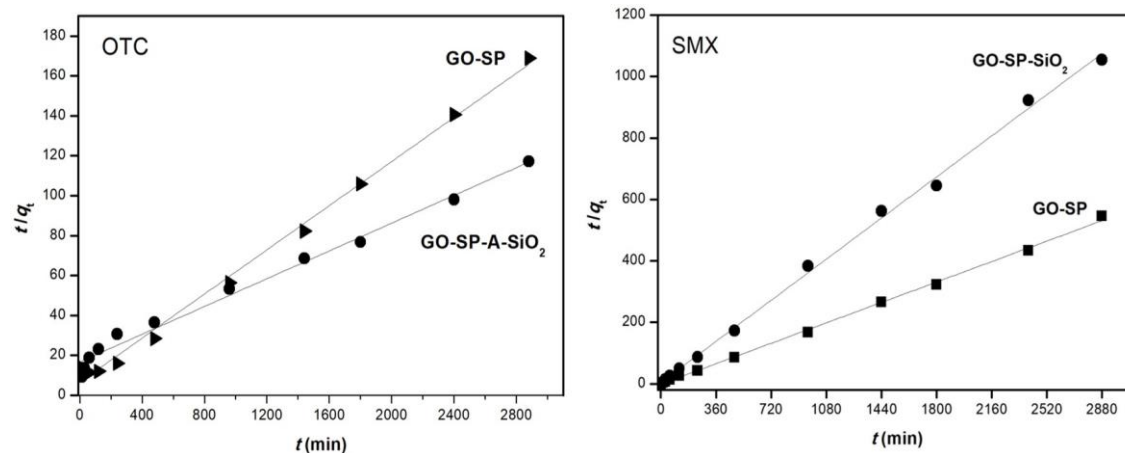
เมื่อเปรียบเทียบการดูดซับ CIP และ SMX กับการดูดซับ OTC บนตัวกลางดูดซับทั้ง 3 ชนิด กลับพบว่า การดูดซับ OTC ใช้ระยะเวลามากกว่า 24 ชั่วโมง ถึงจะเข้าสู่สมดุลการดูดซับ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะโครงสร้างของ OTC มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า SMX รวมทั้งมีหมู่ฟังก์ชันบนโครงสร้างที่หลากหลาย



รูปที่ 4-10 ผลของระยะเวลาต่อการดูดซับยาปฏิชีวนะบนตัวกลางดูดซับ GO-SP, GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> โดยควบคุม pH เท่ากับ 7 ความเร็วในการเขย่า 250 rpm และ อุณหภูมิห้อง

จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับของตัวกลางดูดซับทั้ง 3 ชนิดมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นเพื่อเปรียบเทียบการเข้ากันได้ของสมการจลนพลศาสตร์อันดับ 1 เสมือน (Pseudo-first order model) และอันดับ 2 เสมือน (Pseudo-second order model) ซึ่งค่าตัวแปรต่างๆ ทางจลนพลศาสตร์ แสดงดังตารางที่ 4-5 และ 4-6 จากผลการศึกษาพบว่า ตัวกลางดูดซับยาปฏิชีวนะบนตัวกลางดูดซับทั้ง 3 ชนิด มีอัตราเร็วในการดูดซับสอดคล้องกับสมการอันดับที่ 2 เสมือน (รูปที่ 4-11) (พิจารณาจากค่า  $R^2$ ) แสดงว่ากลไกการดูดซับอาจเกี่ยวข้องกับการดูดซับทางเคมี ซึ่งอาจเกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน

หรือใช้โอเล็กตอนร่วมกันระหว่างแคทไอออนของยาปฏิชีวนะ และหมู่ฟังก์ชันบนตัวกลางดูดซับ (หมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิลิก) [56]



รูปที่ 4-11 ความสัมพันธ์เชิงเส้นของข้อมูลการดูดซับกับสมการจลนพลศาสตร์อันดับ 2 เสมือน

ตารางที่ 4-3 ค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ SMX ด้วยตัวกลางดูดซับ GO-SP และ GO-SP-SiO<sub>2</sub>

| Adsorbents             | SMX<br>(mg/L) | $q_{e,exp}$<br>(mg/g) | Pseudo-first-order |                       |       | Pseudo-second-order |                       |       |
|------------------------|---------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------|---------------------|-----------------------|-------|
|                        |               |                       | $k_1$<br>(1/min)   | $q_{e,cal}$<br>(mg/g) | $R^2$ | $k_2$<br>(g/mg.min) | $q_{e,cal}$<br>(mg/g) | $R^2$ |
| GO-SP                  | 10            | 2.67                  | 0.0002             | 13.48                 | 0.152 | 0.028               | 2.69                  | 0.998 |
| GO-SP-SiO <sub>2</sub> | 10            | 5.58                  | 0.0021             | 1.51                  | 0.715 | 0.024               | 5.41                  | 0.999 |

ตารางที่ 4-4 ค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ OTC ด้วยตัวกลางดูดซับ GO-SP และ GO-SP-SiO<sub>2</sub>

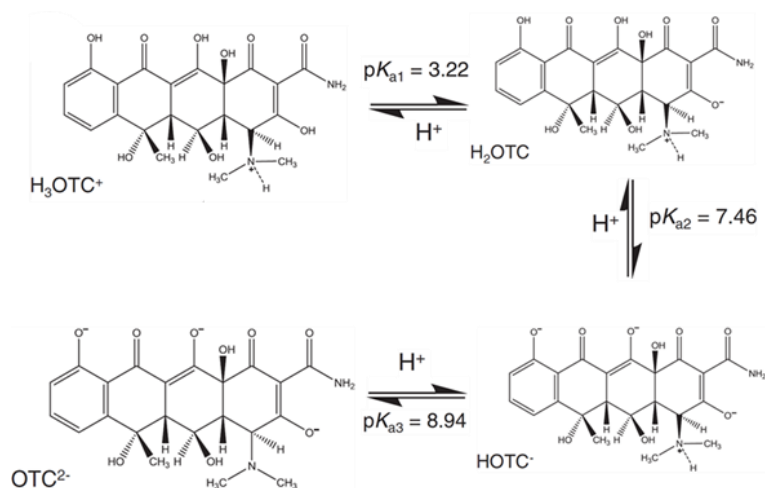
| Adsorbents               | OTC<br>(mg/L) | $q_{e,exp}$<br>(mg/g) | Pseudo-first-order |                       |       | Pseudo-second-order |                       |       |
|--------------------------|---------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------|---------------------|-----------------------|-------|
|                          |               |                       | $k_1$<br>(1/min)   | $q_{e,cal}$<br>(mg/g) | $R^2$ | $k_2$<br>(g/mg.min) | $q_{e,cal}$<br>(mg/g) | $R^2$ |
| GO-SP                    | 25            | 17.12                 | 0.0012             | 6.68                  | 0.610 | 0.0006              | 17.86                 | 0.995 |
| GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> | 25            | 24.52                 | 0.0007             | 24.24                 | 0.969 | 0.0001              | 25.64                 | 0.987 |

#### 4.3.2 การศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ

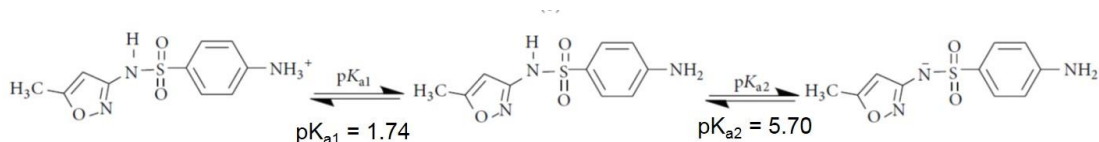
เมื่อพิจารณาโครงสร้างของยาปฏิชีวนะทั้ง 3 ชนิด พบว่ายาปฏิชีวนะแต่ละตัวมีค่าการแตกตัว ( $pK_a$ ) ที่แตกต่างกัน ทำให้ยาปฏิชีวนะสามารถอยู่ในรูปทั้งแคทไอออน zwitterion และ

แอนไอออน ซึ่งอาจส่งผลต่ออันตรกิริยาของการดูดซับ ทั้งนี้รูปแบบการแตกตัวของ OTC และ SMX แสดงดังรูปที่ 4-12

a) การแตกตัวของ OTC [57]



b) การแตกตัวของ SMX [58]



รูปที่ 4-12 โครงสร้างและการแตกตัวของ OTC และ SMX

เมื่อพิจารณาโครงสร้างของยาปฏิชีวนะร่วมกับตัวกลางดูดซับ ทั้งนี้ในการอธิบายใช้ OTC เป็นตัวแทน เนื่องจาก OTC มีค่าโครงสร้างขนาดใหญ่ มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถแตกตัวได้ถึง 3 ค่า  $pK_a$  ดังนั้นกลไกการดูดซับที่อาจเกิดขึ้นมี 3 กลไก ดังนี้

**1. พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding)** เป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างออกซิเจนอะตอมบนโครงสร้างของ OTC กับหมู่  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  รวมถึงการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างออกซิเจนอะตอมของหมู่ Epoxy บนโครงสร้างของตัวกลางดูดซับกับหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}$ ) ของ OTC ภาพแสดงกลไกในการเกิดพันธะไฮโดรเจน

**2. Aromatic-Aromatic Interaction** หรือ  $\pi$ - $\pi$  Interaction เป็นการเกิดอันตรกิริยา  $\pi$ - $\pi$  Interaction ระหว่างโครงสร้างวงแหวนของ OTC กับเซลล์หกเหลี่ยมบนโครงสร้างของราฟีนออกไซด์ ภาพแสดงกลไกในการเกิด  $\pi$ - $\pi$  interaction

**3. Electrostatic interaction** ประจุต่างกันจะยึดกันด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) ซึ่งเกิดอันตรกิริยาระหว่างโปรตรอน-อิเล็กตรอน ( $H^+$ -Electron) ของ หมู่ O- ของกราฟีนออกไซด์ทำกับหมู่  $NH_3^+$  ของ OTC

ผลการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับยาปฏิชีวนะ OTC และ SMX ที่ความเข้มข้นระหว่าง 5 – 60 mg/L ที่พีเอชเท่ากับ 7 แสดงดังรูปที่ 4-13 จากการศึกษาพบว่า ตัวกลางดูดซับที่มีการต่อติดซิลิกาและหมู่ฟังก์ชันอะมิโน ( $GO-SP-A-SiO_2$ ) ให้ประสิทธิภาพการดูดซับ OTC สูงกว่า  $GO-SP$  ตั้งต้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะเกิดกลไกการดูดซับแบบ hydrogen bonding ร่วมกับ  $\pi$ - $\pi$  Interaction แม้ว่า OTC อยู่ในรูป zwitterion แต่หมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่ได้แก่  $-OH$  ( $pK_a \cong 7.7$ ) ที่ตำแหน่ง  $C_{10}$  และ  $C_{12}$  และหมู่  $-NH_2$  ( $pK_a \cong 3.3$ ) ที่ตำแหน่ง  $C_2$  อยู่ในรูป neutral ประกอบกับ ประจุบนพื้นผิวของ  $GO-SP-SiO_2$  และ  $GO-SP-A-SiO_2$  อยู่ในลักษณะของ Neutral เช่นเดียวกัน ( $pH_{zpc} \cong 7.04$  และ  $7.46$  ตามลำดับ) จึงคาดว่า Hydrogen bonding มีบทบาทในการดูดซับร่วมกับ  $\pi$ - $\pi$  Interaction

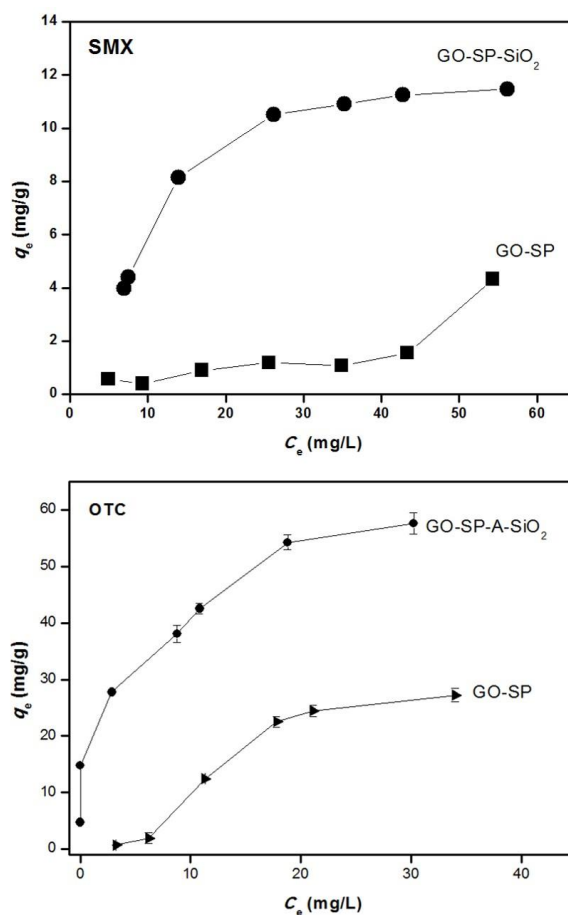
ในกรณีขอประสิทธิภาพการดูดซับ SMX พบว่า ตัวกลางดูดซับ  $GO-SP-SiO_2$  มีความจุ การดูดซับมากกว่า  $GO-SP$  อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากค่าพีเอชเท่ากับ 7 ของการทดลองนี้ ทำให้ SMX อยู่ในรูปประจุลบ (ค่าการแตกตัว ( $pK_a$ ) ของ SMX คือ 1.74 และ 5.90 ตามลำดับ) ในขณะที่  $GO-SP-SiO_2$  อยู่ในรูปเป็นกลาง (Neutral) ( $pH_{zpc} = 7.02$ ) ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding) ระหว่างออกซิเจนอะตอมบนโครงสร้างของ SMX กับหมู่ไฮดรอกซิล ( $-OH$ ) รวมถึงการเกิดพันธะไฮโดรเจน ระหว่างออกซิเจนอะตอมของหมู่ Epoxy บนโครงสร้างตัวกลางดูดซับของ SMX รวมถึงการเกิดอันตรกิริยา  $\pi$ - $\pi$  Interaction ได้ดี ในทางกลับกัน  $GO-SP$  อยู่ในรูปประจุลบ ( $pH_{zpc} \approx 4.0$ ) จึงเกิดการผลักรันทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับ SMX ของ  $GO-SP$  ต่ำกว่า  $GO-SP-SiO_2$  ภาพแสดง กลไกการดูดซับ SMX โดย  $GO-SP$  และ  $GO-SP-SiO_2$  แสดงดังภาพที่ 4-14 ทั้งนี้การเพิ่มอนุภาคแม่เหล็กและการเคลือบซิลิกาบนพื้นผิวของ GO ยังเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับ SMX บนตัวกลางดูดซับ (รูปที่ 4-13) โดยเป็นการเพิ่มรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันในการดูดซับบนพื้นผิวของ ตัวกลางดูดซับ

#### 4.3.3 แบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับยาปฏิชีวนะ

เนื่องจากตัวกลางดูดซับที่มีการดัดแปรให้ประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะสูงกว่า  $GO-SP$  ตั้งต้น คณะผู้วิจัยได้นำผลการศึกษาไอโซเทอร์มมาคำนวณด้วยสมการแบบจำลอง ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบต่างๆ คือ แลงเมียร์ และฟรุนดลิช เพื่ออธิบายกลไกการดูดซับบน ตัวกลางดูดซับทั้ง 3 ชนิด (ตารางที่ 4-3) เมื่อพิจารณาจากค่า  $R^2$  พบว่า แบบจำลองไอโซเทอ ร์มที่เหมาะสมกับการดูดซับ OTC คือ ไอโซเทอร์มแบบฟรุนดลิช (FL) เนื่องจากมีค่า  $R^2$

มากกว่าของ LM แสดงว่าลักษณะการดูดซับบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับอาจเกิดด้วยกลไกการดูดซับหลายรูปแบบ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาที่ได้อภิปรายมาก่อนหน้านี้ ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ji et al. [59] ซึ่งทำการดูดซับยาปฏิชีวนะในกลุ่ม tetracyclines บนตัวกลางดูดซับชนิดคาร์บอน (ได้แก่ graphite, activated carbon และ carbon nanotube) อย่างไรก็ตาม ผลการศึกษาข้างต้นให้ผลตรงข้ามกับงานวิจัยที่เคยรายงานมาก่อนในหลายฉบับเช่นเดียวกัน เช่น การดูดซับยาปฏิชีวนะในกลุ่ม tetracyclines บนกราฟีนออกไซด์ [18] การดูดซับ CIP บนตัวกลางดูดซับ rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [60] ทั้งนี้อาจเป็นเพราะกราฟไอโซเทอร์มยังไม่เข้าสู่ plateau จึงอาจทำให้การคำนวณตามสมการแลงเมียร์ไม่เหมาะสม

ในขณะที่การดูดซับ SMX กลับพบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์มากกว่า แสดงกลไกการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) ซึ่งมีผลการศึกษาเช่นเดียวกับงานวิจัยที่ผ่านมาของการดูดซับ SMX ด้วยกราฟีนออกไซด์และกราฟีนนาโนชีต [61] และวัสดุคาร์บอนแบบมีรูพรุน [62]



รูปที่ 4-13 ประสิทธิภาพการดูดซับ SMX และ OTC บนตัวกลางดูดซับ GO-SP, GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> โดยควบคุม pH เท่ากับ 7 ความเร็วในการเขย่า 250 rpm อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 4-3 ค่าตัวแปรของ Isotherm model การดูดซับ OTC และ SMX

| ตัวกลางดูดซับ                          | Langmuir        |                |        | Freundlich     |       |        |
|----------------------------------------|-----------------|----------------|--------|----------------|-------|--------|
|                                        | $q_m$<br>(mg/g) | $K_L$<br>(L/g) | $R^2$  | $K_F$<br>(L/g) | $1/n$ | $R^2$  |
| <b>OTC</b><br>GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> | 59.01           | 0.310          | 0.8611 | 19.65          | 0.33  | 0.9749 |
| <b>SMX</b><br>GO-SP-SiO <sub>2</sub>   | 15.46           | 0.064          | 0.9550 | 2.27           | 2.35  | 0.8850 |

#### 4.3.4 ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับยาปฏิชีวนะ

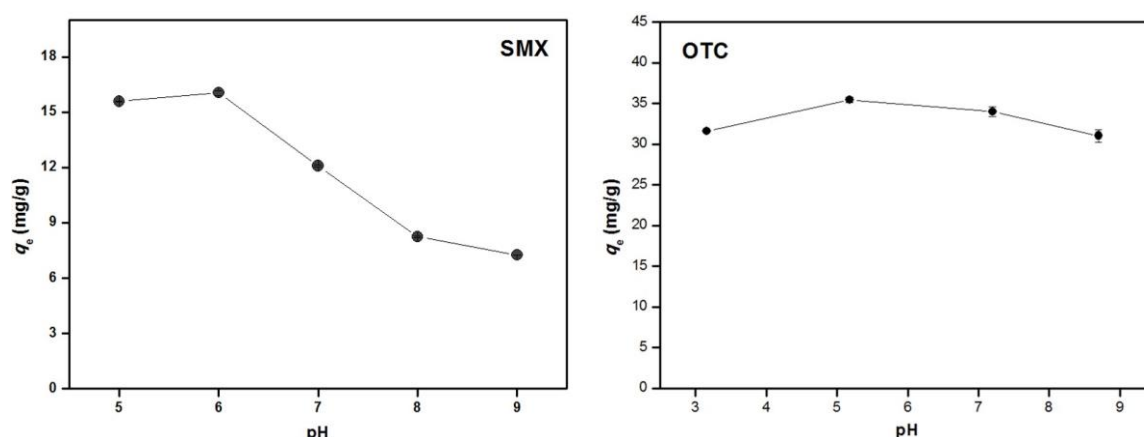
ค่าพีเอชในสารละลายนั้นมีผลต่อกลไกการดูดซับ เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงความเป็นประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ รวมถึงการแตกตัวเป็นประจุของมลสารซึ่งสัมพันธ์กับ ค่า  $pK_a$  ของมลสารนั้น สำหรับงานวิจัยนี้ยาปฏิชีวนะ OTC และ SMX เป็นโมเลกุลมีประจุจะอยู่ในรูปประจุบวก (cation), neutral และ zwitterion และประจุลบ (anion) ที่ค่า  $pK_a$  แตกต่างกัน (รูปที่ 4-12) การศึกษาผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ OTC และ SMX ได้ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ แต่เปลี่ยนแปลงค่าพีเอชของสารละลายเป็น 3, 5, 7 และ 9 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ซึ่งผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับบนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4-14

จากรูปที่ 4-14 พบว่า GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> มีความสามารถในการดูดซับ OTC และ SMX ในช่วงสารละลายกรดอ่อนมากที่สุด เนื่องจาก SMX อยู่ในรูป neutral และ  $pH_{zpc}$  ของ GO-SP-SiO<sub>2</sub> มีค่าประมาณ 7.04 ดังนั้นหมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับอยู่ในรูปของ neutral เช่นเดียวกัน จึงอาจเป็นไปได้ว่าสภาวะดังกล่าวช่วยลดแรงผลักระหว่างโมเลกุลของยาปฏิชีวนะและตัวกลางดูดซับ จึงไม่ขัดขวางการเกิดอันตรกิริยาแบบ  $\pi$ - $\pi$  Interaction รวมทั้งสามารถเกิดอันตรกิริยาแบบ H-bonding ได้อีกด้วย

ในขณะที่ช่วงกรดอ่อนโครงสร้างของ OTC อยู่ในรูป zwitterion ซึ่งสามารถเกิดการดูดซับบน GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> โดยเกิดอันตรกิริยาแบบ  $\pi$ - $\pi$  Interaction, H-bonding ร่วมกับ electrostatic interaction ได้ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่ของ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> อยู่ในรูปของประจุบวกเนื่องจากหมู่อะมิโนที่อยู่บนพื้นผิว  $-NH_3^+$  และแบบ neutral เนื่องจากหมู่  $-OH$

เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับ OTC และ SMX ลดลง เนื่องจากรูปแอนไอออนของ OTC และ SMX และหมู่ฟังก์ชันบนตัวกลางดูดซับที่แสดงประจุเป็นลบมากขึ้น เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นขัดขวางการเกิดอันตรกิริยาแบบ  $\pi$ - $\pi$  Interaction และ cation- $\pi$  Interaction [18, 46] เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นถึงพีเอชเท่ากับ 9 ยิ่งทำให้ประจุบนพื้นผิวเป็นลบมากยิ่งขึ้น

ประสิทธิภาพการดูดซับจึงลดลง ในทำนองเดียวกันกับผลการทดลองที่พีเอชเท่ากับ 3 เพราะหมู่ฟังก์ชันของ OTC และ SMX และหมู่ฟังก์ชันบนตัวกลางดูดซับอยู่ในรูปของแคตไอออน cation จึงทำให้เกิดแรงผลักรัน (repulsive force) [63] ส่งผลให้อันตรกิริยาแบบ  $\pi$ - $\pi$  Interaction เกิดได้น้อยลงเช่นเดียวกัน



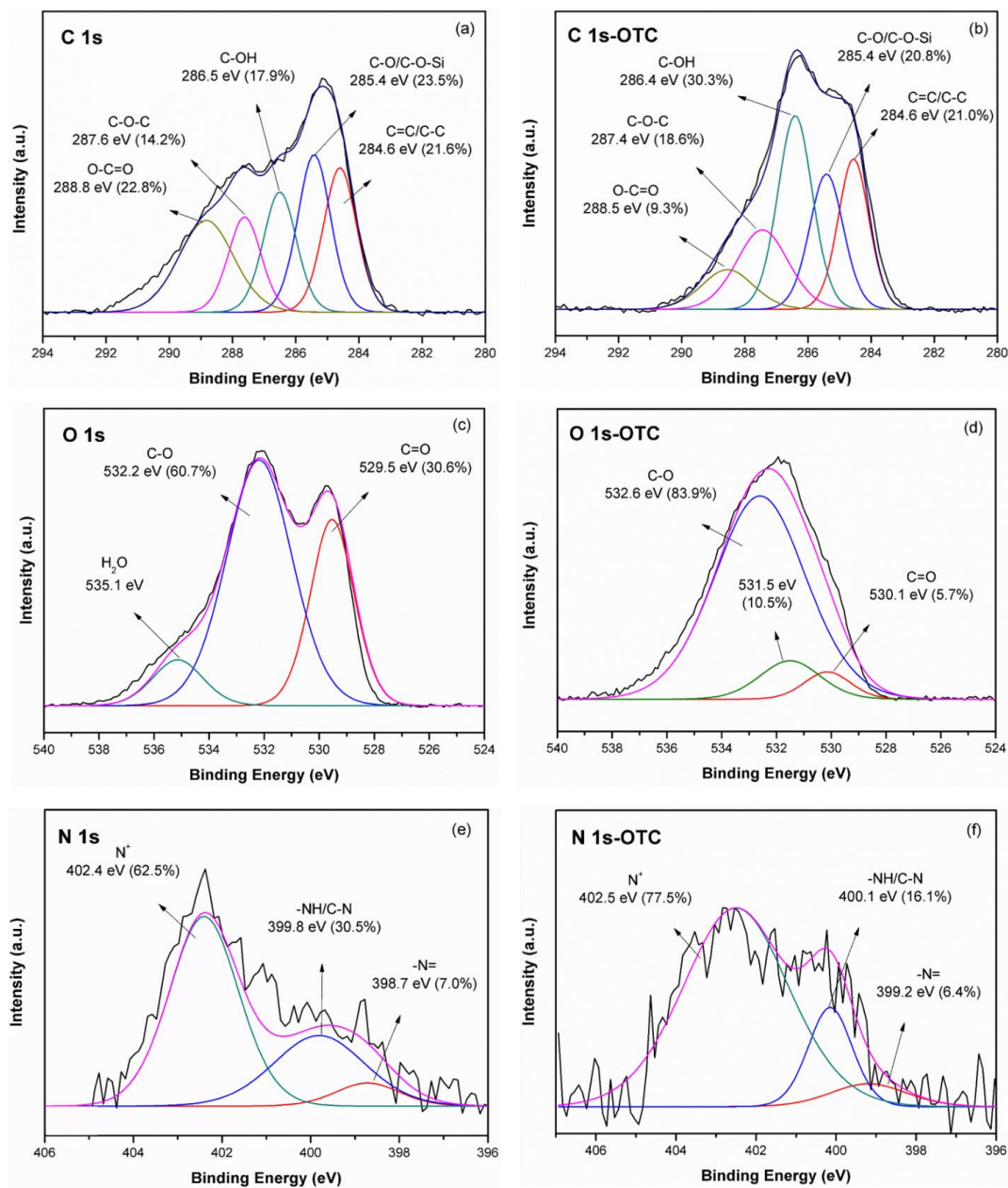
รูปที่ 4-14 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับยาปฏิชีวนะของตัวกลางดูดซับ

GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>

#### 4.3.5 การศึกษากลไกการดูดซับ (adsorption mechanism) ด้วยเทคนิค XPS

##### 4.3.5.1 กลไกการดูดซับ OTC ของ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>

จากรูปที่ 4-15 แสดงการวิเคราะห์ทางเคมีด้วยเทคนิค XPS ของอะตอมคาร์บอนที่มีพันธะกับคาร์บอนหรือไฮโดรเจน (C1s) ของ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ก่อนการดูดซับ OTC พบสัญญาณของพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของพันธะเคมี ได้แก่ 284.60 eV (C=C/C-C), 285.42 eV (C-COO), 286.50 eV (C-OH/C-O ของ hydroxyl group), 287.62 eV (C-O-C ของ epoxide group), และ 284.60 eV (COO<sup>-</sup>/O-C=O ของ epoxide group) [64] และภายหลังการดูดซับพบว่าสัดส่วนความเข้มของสัญญาณ (intensity) ของพันธะ C-OH ที่ตำแหน่ง 286.47 eV เพิ่มขึ้นเป็น 30.3% (เดิมก่อนการดูดซับ OTC มีค่า 17.9%) ในขณะที่ฟีกของพันธะอื่นมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น การเปลี่ยนแปลงร้อยละสัดส่วนดังกล่าวของพันธะ C-OH คาดว่าเกิดจากอันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจน (H-bonding) ระหว่างหมู่ C-OH และโมเลกุลของ OTC เมื่อพิจารณาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ C=C ทั้งก่อนและหลังการดูดซับ OTC เพื่อพิจารณาการเกิดอันตรกิริยาแบบ  $\pi$ - $\pi$  interaction กลับพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ อย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือไม่มีการ shift ของฟีก หรือการเปลี่ยนร้อยละสัดส่วน จึงทำให้ไม่สามารถยืนยันการเกิดกลไกการดูดซับนี้ด้วยเทคนิค XPS



รูปที่ 4-15 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมคาร์บอน (C1s) ออกซิเจน (O1s) และไนโตรเจน (N1s) ของตัวกลางดูดซับ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ก่อนและหลังการดูดซับ OTC

เพื่อเป็นการยืนยันการเกิดพันธะไฮโดรเจน คณะผู้วิจัยจึงพิจารณาพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมออกซิเจน (O1s) พบว่าก่อนการดูดซับ OTC พบสัญญาณของพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ C-O-C/C=O (529.51 eV), พันธะ -OH (532.18 eV) [65] และที่ค่า 535.14 eV คือโมเลกุลของน้ำ (H<sub>2</sub>O) [55] ทั้งนี้มีพิกใหม่เกิดขึ้นที่ตำแหน่งสัญญาณ

531.49 eV ภายหลังการดูดซับ OTC ซึ่งอาจเกิดจากการ shift ของพันธะ  $-OH$  เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยา  $O-H\cdots N$  หรือ  $O-H\cdots O$  ( $COOH$ ) ระหว่าง GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> และ OTC [65] จากการทดลองดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าการเกิดพันธะไฮโดรเจน (H-bonding) เป็นกลไกหนึ่งของการดูดซับ OTC บนตัวกลางดูดซับ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมไนโตรเจน (N1s) ก่อนการดูดซับ OTC พบสัญญาณของพลังงานยึดเหนี่ยวจำนวน 3 ตำแหน่ง คือ 398.70 eV ( $-N=$ ), 399.81 eV ( $-NH$ ) และ 402.41 eV ( $-N^+$ ) และภายหลังการดูดซับพบสัดส่วนของพันธะ- $N^+$  มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจากเดิม 62.5% เป็น 77.5% ซึ่งคาดว่าเกิดอันตรกิริยาแบบปรังดึงดูดทางประจุ (electrostatic interaction) ระหว่างประจุบวกของหมู่ aminopropyl บนตัวกลางดูดซับ และประจุลบของ OTC

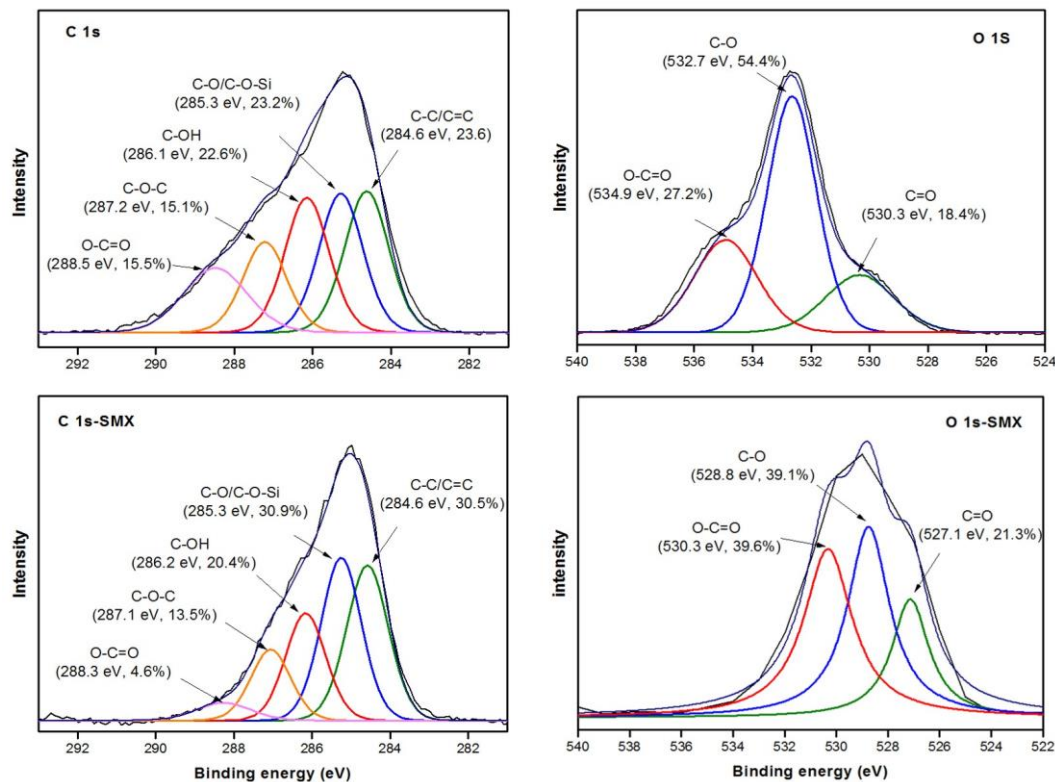
แม้ว่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ไม่สามารถอธิบายกลไกการดูดซับแบบ  $\pi$ - $\pi$  interaction แต่จากผลการศึกษาและการทบทวนวรรณกรรมทำให้คณะผู้วิจัยมั่นใจว่า กลไกการดูดซับ OTC บนตัวกลางดูดซับ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> เป็นกลไกการดูดซับร่วม (combination interaction) ระหว่าง H-bonding, electrostatic interaction, และ  $\pi$ - $\pi$  interaction

#### 4.3.5.2 กลไกการดูดซับ SMX ของ GO-SP-SiO<sub>2</sub>

จากการวิเคราะห์ทางเคมีด้วยเทคนิค XPS ของอะตอมคาร์บอนที่มีพันธะกับคาร์บอนหรือไฮโดรเจน (C1s) ภาพที่ 4-15 (a) ของ GO-SP-SiO<sub>2</sub> ก่อนการดูดซับ SMX พบสัญญาณของพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของพันธะเคมีช่วงคาร์บอน 4 ชนิด ได้แก่ C-C sp<sub>2</sub> (284 eV), C-C sp<sub>3</sub> (285 eV), C-O (286 eV) และ O-C-O (287 eV) [66]; [67, 68] และภายหลังการดูดซับ (ภาพที่ 4-15 (b)) พบว่าสัดส่วนความเข้มของสัญญาณ (intensity) ของพันธะ C-C sp<sub>2</sub> ที่ตำแหน่ง 284 eV เพิ่มขึ้นเป็น 30.5% (เดิมก่อนการดูดซับ SMX มีค่า 23.6%) พันธะ C-C sp<sub>3</sub> ที่ตำแหน่ง 285 eV เพิ่มขึ้นเป็น 30.9% (เดิมก่อนการดูดซับ SMX มีค่า 23.2%) และพันธะ C-O ที่ตำแหน่ง 286 eV ลดลงเป็น 20.4% (เดิมก่อนการดูดซับ SMX มีค่า 22.6%) พันธะ -O-C-O ที่ตำแหน่ง 287 eV ลดลงเป็น 13.5% (เดิมก่อนการดูดซับ SMX มีค่า 15.1%) การเปลี่ยนแปลงร้อยละสัดส่วนดังกล่าวของพันธะ C-C ข้างต้นนั้น คาดว่าน่าจะเกิดจากอันตรกิริยาแบบ  $\pi$ - $\pi$  interaction ระหว่างโมเลกุลของ SMX กับตัวกลางดูดซับ [69]

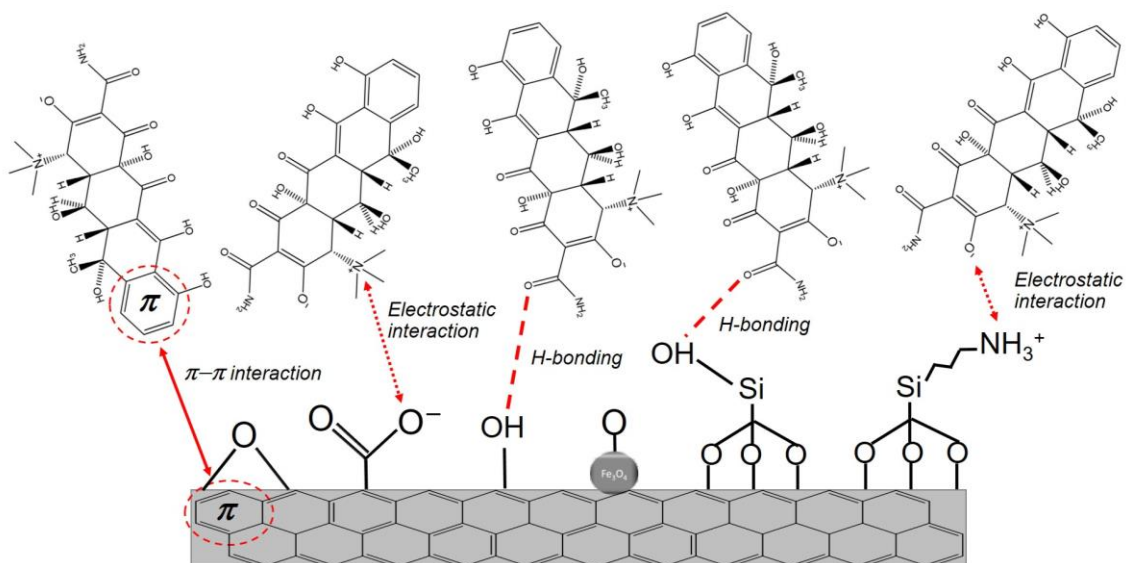
เมื่อพิจารณาพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมออกซิเจน (O1s) ภาพที่ 4-15 (c) พบว่าก่อนการดูดซับ SMX พบสัญญาณของพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ Metal oxides (Fe-O) (530 eV 18.4%), Si-O (532 eV 54.4%) และ OH/H<sub>2</sub>O (535 eV 27.2%) [70, 71] ภายหลังการดูดซับ (ภาพที่ 4-15 (d)) พบว่ามีการเคลื่อนของพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง Fe-O (527 eV 21.28%), Si-O (528 eV 39.11%), OH (530 eV, 39.60%) ซึ่งอาจเกิดจากการ

ปฏิสัมพันธ์กันระหว่างเหล็กออกไซด์ตัวกลางดูดซับ (Fe-O-) และซิลิกาออกไซด์ (Si-O) กับอะตอมไฮโดรเจนของ SMX ผ่านพันธะไฮโดรเจน (H-bonding) [72, 73]

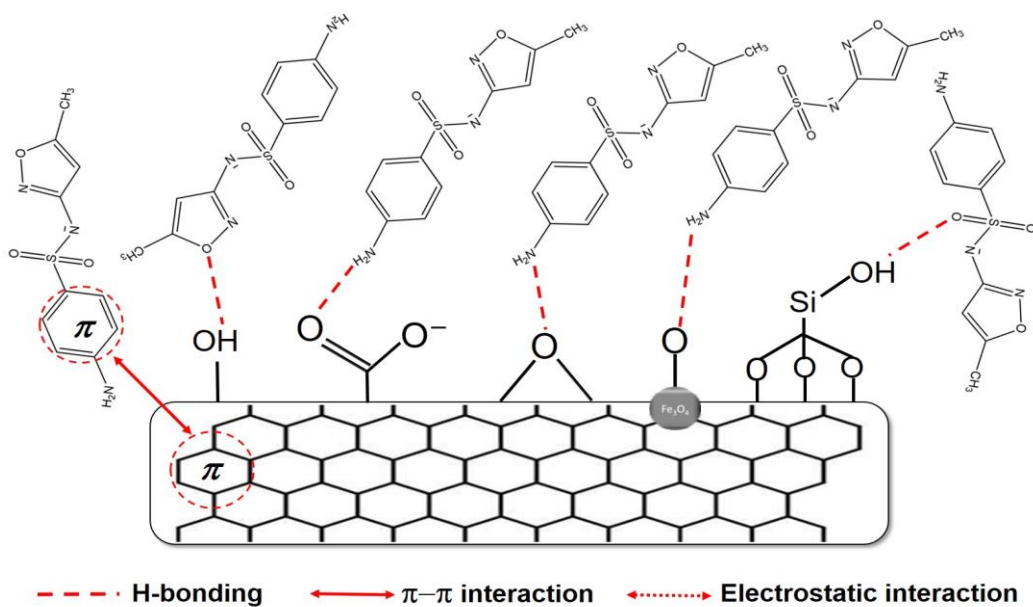


รูปที่ 4-16 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมคาร์บอน (C1s) และออกซิเจน (O1s) ของตัวกลางดูดซับ GO-SP-SiO<sub>2</sub> ก่อนและหลังการดูดซับ SMX

ทั้งนี้กลไกการดูดซับ OTC และ SMX ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นได้แสดงดังรูปที่ 4-17 และ 4-18 ตามลำดับ



รูปที่ 4-17 กลไกการดูดซับ OTC ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นบนตัวกลางดูดซับ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ที่ pH 7



รูปที่ 4-18 กลไกการดูดซับ SMX ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นบนตัวกลางดูดซับ GO-SP-SiO<sub>2</sub> ที่ pH 7

## บทที่ 5

### สรุปผลการศึกษา

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการกำจัดสารตกค้างจากยาปฏิชีวนะที่ละลายในน้ำ ผ่านการดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็กและมีการดัดแปรพื้นผิวที่ได้สังเคราะห์ขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ งานวิจัยนี้สังเคราะห์ตัวกลางจำนวน 3 ชนิดคือ

- 1) GO-SP กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก เป็นตัวกลางดูดซับตั้งต้น
- 2) GO-SP-SiO<sub>2</sub> คือตัวกลางดูดซับคอมโพสิตที่รวมจุดเด่นของ GO, Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) และเมโซพอร์ซิลิกา
- 3) GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> คือตัวกลางดูดซับที่คอมโพสิตที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดอะมิโนโดยวิธีคอนเดนเซชันร่วม (Co-condensation)

โดยคาดหวังให้การดัดแปรพื้นผิวจะช่วยส่งเสริมให้ตัวกลางดูดซับมี active sites ที่หลากหลาย และสามารถกำจัดยาปฏิชีวนะออกจากน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพ การทดลองการดูดซับมุ่งเน้นการศึกษาประสิทธิภาพการและกลไกการดูดซับดูดซับบนตัวกลางดูดซับชนิดกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก รวมถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษายาปฏิชีวนะ จำนวน 2 ชนิด ซึ่งมีการใช้งานอย่างแพร่หลาย และสามารถตรวจพบได้ในแหล่งน้ำ คือ ยาออกซีเตตราไซคลิน (Oxytetracycline, OTC) เป็นตัวแทนของยาในกลุ่ม tetracycline และยาซัลฟาเมธอกซาโซล (sulfamethoxazole, SMX) เป็นตัวแทนของยาในกลุ่ม sulfonamide เพื่อให้เข้าใจปรากฏการณ์การดูดซับออกซีเตตราไซคลินและคลอเตตราไซคลินรวมถึงปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการดูดซับยาชนิดดังกล่าวด้วยตัวกลางดูดซับชนิดกราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติแม่เหล็ก โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ ไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์การดูดซับ เพื่อใช้อธิบายกลไกและปรากฏการณ์การดูดซับ

จากการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ โดยทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย X-ray Diffraction (XRD) เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างตัวกลางดูดซับ และทำการตรวจยืนยันองค์ประกอบของธาตุในการต่อติดด้วย Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) ประจุบนพื้นผิว (pHPZC) และศึกษาสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (VSM) พบว่า การดัดแปรพื้นผิวด้วยซิลิกาและหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างเดิมของตัวกลางดูดซับ และตัวกลางดูดซับมีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก สามารถแยกออก

จากน้ำได้ง่ายด้วยสนามแม่เหล็ก หมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายและแตกต่างกันส่งผลให้คุณสมบัติทางเคมี ได้แก่ ค่า pHPZC มีค่าแตกต่างกัน

จากการศึกษาพบว่า GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ ที่ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> สามารถดูดซับ OTC และ SMZ ได้มากกว่า GO-SP ตั้งต้น จลนพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับสมการอันดับสองเทียม (pseudo second order) และไอโซเทอมการดูดซับ OTC และ SMX สอดคล้องกับสมการฟรุนดลิชและแลงเมียร์ ตามลำดับ จากการศึกษาผลกระทบของพีเอชของสารละลายต่อการดูดซับ พบว่าค่าพีเอชของสารละลายมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ โดยประสิทธิภาพการดูดซับลดลงเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้น เนื่องจากพีเอชที่เพิ่มขึ้นทำให้หมู่มฟังก์ชันของยาปฏิชีวนะ และหมู่มฟังก์ชันบนตัวกลางดูดซับอยู่ในรูปของ anion มากยิ่งขึ้น ทำให้เกิดแรงผลักรัน (repulsive force) จึงส่งผลให้เกิดการขัดขวางการเกิดกลไก  $\pi$ - $\pi$  Interaction และพันธะไฮโดรเจน และการศึกษากลไกการดูดซับด้วยเทคนิค XPS พบว่า กลไกหลักในการดูดซับคาดว่าเกิดจากกลไกร่วมกันระหว่างอันตรกิริยาแบบไฟ-ไฟ ( $\pi$ - $\pi$  Interaction) พันธะไฮโดรเจน และแรงทางประจุไฟฟ้า (electrostatic interaction)

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษา ผลกระทบของการมีอยู่ร่วมของสารอินทรีย์ธรรมชาติต่อการกำจัดยาปฏิชีวนะกลุ่มเตตราไซคลินมีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ควรศึกษาการดูดซับเชิงสารผสมระหว่างอื้ออน สารอินทรีย์ธรรมชาติ และมลสารยาชนิดอื่น
2. การศึกษาแบบ Pilot scale โดยใช้คอลัมน์ในการศึกษา เพื่อสามารถใช้ในการประยุกต์ใช้จริงในการบำบัดน้ำเสียได้
3. ศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวกลางดูดซับ

## เอกสารอ้างอิง

- [1] I. Bodík, E. Gašparíková, L. Dančová, A. Kalina, M. Hutňan, M. Drtil, Influence of disinfectants on domestic wastewater treatment plant performance, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 532-539.
- [2] D. Bendz, N.A. Paxéus, T.R. Ginn, F.J. Loge, Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden, *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005) 195-204.
- [3] N. Lindqvist, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters, *Water Research*, 39 (2005) 2219-2228.
- [4] H.-C. Chen, P.-L. Wang, W.-H. Ding, Using liquid chromatography–ion trap mass spectrometry to determine pharmaceutical residues in Taiwanese rivers and wastewaters, *Chemosphere*, 72 (2008) 863-869.
- [5] Q. Sui, J. Huang, S. Deng, G. Yu, Q. Fan, Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China, *Water Research*, 44 (2010) 417-426.
- [6] A. Joss, E. Keller, A.C. Alder, A. Göbel, C.S. McArdell, T. Ternes, H. Siegrist, Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water Research*, 39 (2005) 3139-3152.
- [7] W. Gebhardt, H.F. Schröder, Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation, *Journal of Chromatography A*, 1160 (2007) 34-43.
- [8] T.X. Bui, H. Choi, Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 602-608.
- [9] N. Suriyanon, J. Permrungruang, J. Kaosaiphun, A. Wongrueng, C. Ngamcharussrivichai, P. Punyapalakul, Selective adsorption mechanisms of antilipidemic and non-steroidal anti-inflammatory drug residues on functionalized silica-based porous materials in a mixed solute, *Chemosphere*, 136 (2015) 222-231.
- [10] N. Suriyanon, P. Punyapalakul, C. Ngamcharussrivichai, Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials, *Chemical Engineering Journal*, 214 (2013) 208-218.
- [11] N. Suriyanon, P. Punyapalakul, C. Ngamcharussrivichai, Synthesis of periodic mesoporous organosilicas functionalized with different amine-organosiloxanes via direct co-condensation, *Materials Chemistry and Physics*, 149–150 (2015) 701-712.
- [12] W. Peng, H. Li, Y. Liu, S. Song, Comparison of Pb(II) adsorption onto graphene oxide prepared from natural graphites: Diagramming the Pb(II) adsorption sites, *Applied Surface Science*, 364 (2016) 620-627.
- [13] T. Jiang, W. Liu, Y. Mao, L. Zhang, J. Cheng, M. Gong, H. Zhao, L. Dai, S. Zhang, Q. Zhao, Adsorption behavior of copper ions from aqueous solution onto graphene oxide–CdS composite, *Chemical Engineering Journal*, 259 (2015) 603-610.

- [14] S. Luo, X. Xu, G. Zhou, C. Liu, Y. Tang, Y. Liu, Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Pb(II) from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 274 (2014) 145-155.
- [15] H. Sun, L. Cao, L. Lu, Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants, *Nano Research*, 4 (2011) 550-562.
- [16] S. Rani, M. Aggarwal, M. Kumar, S. Sharma, D. Kumar, Removal of methylene blue and rhodamine B from water by zirconium oxide/graphene, *Water Science*, 30 (2016) 51-60.
- [17] T. Hartono, S. Wang, Q. Ma, Z. Zhu, Layer structured graphite oxide as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333 (2009) 114-119.
- [18] Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S.M. Shah, X. Su, Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 368 (2012) 540-546.
- [19] P. Yin, N. Sun, C. Deng, Y. Li, X. Zhang, P. Yang, Facile preparation of magnetic graphene double-sided mesoporous composites for the selective enrichment and analysis of endogenous peptides, *PROTEOMICS*, 13 (2013) 2243-2250.
- [20] A. Pourjavadi, Z. Mazaheri Tehrani, S. Jokar, Chitosan based supramolecular polypseudorotaxane as a pH-responsive polymer and their hybridization with mesoporous silica-coated magnetic graphene oxide for triggered anticancer drug delivery, *Polymer*, 76 (2015) 52-61.
- [21] Q. Zhang, Q. Zhang, Z. Xiong, H. Wan, X. Chen, H. Li, H. Zou, Facile preparation of mesoporous carbon-silica-coated graphene for the selective enrichment of endogenous peptides, *Talanta*, 146 (2016) 272-278.
- [22] X.-L. Wu, Y. Shi, S. Zhong, H. Lin, J.-R. Chen, Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene@mesoporous SiO<sub>2</sub> nanocomposites for efficient removal of Methylene Blue, *Applied Surface Science*, 378 (2016) 80-86.
- [23] X. Li, Z. Wang, Q. Li, J. Ma, M. Zhu, Preparation, characterization, and application of mesoporous silica-grafted graphene oxide for highly selective lead adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 273 (2015) 630-637.
- [24] J. Radjenović, M. Petrović, D. Barceló, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Research*, 43 (2009) 831-841.
- [25] K. Kimura, H. Hara, Y. Watanabe, Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs), *Desalination*, 178 (2005) 135-140.
- [26] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdígón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Research*, 44 (2010) 578-588.
- [27] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat Nano*, 4 (2009) 217-224.
- [28] L. Cui, Y. Wang, L. Gao, L. Hu, L. Yan, Q. Wei, B. Du, EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water

- treatment: Adsorption mechanism and separation property, *Chemical Engineering Journal*, 281 (2015) 1-10.
- [29] J. Liu, H. Du, S. Yuan, W. He, Z. Liu, Synthesis of thiol-functionalized magnetic graphene as adsorbent for Cd(II) removal from aqueous systems, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 617-621.
  - [30] Y. Lin, S. Xu, J. Li, Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles, *Chemical Engineering Journal*, 225 (2013) 679-685.
  - [31] I. Kim, H. Tanaka, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environment International*, 35 (2009) 793-802.
  - [32] I. Kim, N. Yamashita, H. Tanaka, Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1134-1140.
  - [33] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes, *Journal of Environmental Engineering*, 128 (2002) 253-260.
  - [34] H. Schaar, M. Clara, O. Gans, N. Kreuzinger, Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step, *Environmental Pollution*, 158 (2010) 1399-1404.
  - [35] A.D. Coelho, C. Sans, A. Agüera, M.J. Gómez, S. Esplugas, M. Dezotti, Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment, *Science of The Total Environment*, 407 (2009) 3572-3578.
  - [36] F.J. Beltrán, P. Pocostales, P. Alvarez, A. Oropesa, Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 768-776.
  - [37] M.I. Badawy, R.A. Wahaab, A.S. El-Kalliny, Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 567-574.
  - [38] V. Naddeo, S. Meriç, D. Kassinos, V. Belgiorno, M. Guida, Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation, *Water Research*, 43 (2009) 4019-4027.
  - [39] S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 2138-2146.
  - [40] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment, *Water Research*, 39 (2005) 4790-4796.
  - [41] J. Radjenović, M. Petrović, F. Ventura, D. Barceló, Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment, *Water Research*, 42 (2008) 3601-3610.
  - [42] K. Kimura, T. Iwase, S. Kita, Y. Watanabe, Influence of residual organic macromolecules produced in biological wastewater treatment processes on removal of pharmaceuticals by NF/RO membranes, *Water Research*, 43 (2009) 3751-3758.

- [43] Y. Kim, J. Bae, J. Park, J. Suh, S. Lee, H. Park, H. Choi, Removal of 12 selected pharmaceuticals by granular mesoporous silica SBA-15 in aqueous phase, *Chemical Engineering Journal*, 256 (2014) 475-485.
- [44] N. Cai, P. Larese-Casanova, Sorption of carbamazepine by commercial graphene oxides: A comparative study with granular activated carbon and multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 426 (2014) 152-161.
- [45] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, L. Huang, F. Yao, X. Xu, Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 368 (2012) 521-527.
- [46] J. Wu, H. Zhao, R. Chen, C. Pham-Huy, X. Hui, H. He, Adsorptive removal of trace sulfonamide antibiotics by water-dispersible magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids from wastewater, *Journal of Chromatography B*, 1029–1030 (2016) 106-112.
- [47] Y. Yang, X. Hu, Y. Zhao, L. Cui, Z. Huang, J. Long, J. Xu, J. Deng, C. Wu, W. Liao, Decontamination of tetracycline by thiourea-dioxide-reduced magnetic graphene oxide: Effects of pH, ionic strength, and humic acid concentration, *Journal of Colloid and Interface Science*, 495 (2017) 68-77.
- [48] B. Huang, Y. Liu, B. Li, S. Liu, G. Zeng, Z. Zeng, X. Wang, Q. Ning, B. Zheng, C. Yang, Effect of Cu(II) ions on the enhancement of tetracycline adsorption by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Chitosan/graphene oxide nanocomposite, *Carbohydrate Polymers*, 157 (2017) 576-585.
- [49] L. Cui, X. Guo, Q. Wei, Y. Wang, L. Gao, L. Yan, T. Yan, B. Du, Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: Sorption kinetic and uptake mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 439 (2015) 112-120.
- [50] A. Pourjavadi, Z.M. Tehrani, S. Jokar, Functionalized mesoporous silica-coated magnetic graphene oxide by polyglycerol-g-polycaprolactone with pH-responsive behavior: Designed for targeted and controlled doxorubicin delivery, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28 (2015) 45-53.
- [51] C.Y. Lee, J.-H. Bae, T.-Y. Kim, S.-H. Chang, S.Y. Kim, Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 75 (2015) 11-17.
- [52] C. Wang, H. Li, S. Liao, H. Zheng, Z. Wang, B. Pan, B. Xing, Coadsorption, desorption hysteresis and sorption thermodynamics of sulfamethoxazole and carbamazepine on graphene oxide and graphite, *Carbon*, 65 (2013) 243-251.
- [53] K. Urbas, M. Aleksandrak, M. Jedrzejczak, M. Jedrzejczak, R. Rakoczy, X. Chen, E. Mijowska, Chemical and magnetic functionalization of graphene oxide as a route to enhance its biocompatibility, *Nanoscale Research Letters*, 9 (2014) 656.
- [54] M. Novák-Pékli, M. El-Hadi Mesbah, G. Pethö, Equilibrium studies on tetracycline—metal ion systems, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 14 (1996) 1025-1029.

- [55] L. Fang, B. Wu, I.M.C. Lo, Fabrication of silica-free superparamagnetic  $\text{ZrO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$  with enhanced phosphate recovery from sewage: Performance and adsorption mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 319 (2017) 258-267.
- [56] X. Song, D. Liu, G. Zhang, M. Frigon, X. Meng, K. Li, Adsorption mechanisms and the effect of oxytetracycline on activated sludge, *Bioresource Technology*, 151 (2014) 428-431.
- [57] J.H.O.S. Pereira, A.C. Reis, D. Queirós, O.C. Nunes, M.T. Borges, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, Insights into solar  $\text{TiO}_2$ -assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline, *Science of The Total Environment*, 463–464 (2013) 274-283.
- [58] Y. Ma, K. Zhang, C. Li, T. Zhang, N. Gao, Oxidation of Sulfonamides in Aqueous Solution by UV- $\text{TiO}_2$ -Fe(VI), *BioMed Research International*, 2015 (2015) 973942.
- [59] L. Ji, W. Chen, L. Duan, D. Zhu, Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 2322-2327.
- [60] Y. Tang, H. Guo, L. Xiao, S. Yu, N. Gao, Y. Wang, Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 424 (2013) 74-80.
- [61] H. Chen, B. Gao, H. Li, Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide, *Journal of Hazardous Materials*, 282 (2015) 201-207.
- [62] M. Zbair, H. Ait Ahsaine, Z. Anfar, Porous carbon by microwave assisted pyrolysis: An effective and low-cost adsorbent for sulfamethoxazole adsorption and optimization using response surface methodology, *Journal of Cleaner Production*, 202 (2018) 571-581.
- [63] Y. Sun, H. Li, G. Li, B. Gao, Q. Yue, X. Li, Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activation, *Bioresource Technology*, 217 (2016) 239-244.
- [64] X. Zhi, Y. Mao, Z. Yu, S. Wen, Y. Li, L. Zhang, T.W. Chan, L. Liu,  $\gamma$ -Aminopropyl triethoxysilane functionalized graphene oxide for composites with high dielectric constant and low dielectric loss, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76 (2015) 194-202.
- [65] X. Wu, M. Huang, T. Zhou, J. Mao, Recognizing removal of norfloxacin by novel magnetic molecular imprinted chitosan/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  composites: Selective adsorption mechanisms, practical application and regeneration, *Separation and Purification Technology*, 165 (2016) 92-100.
- [66] W.H. Lee, J.G. Lee, P.J. Reucroft, XPS study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in a gas mixture of  $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2)$ , *Applied Surface Science*, 171 (2001) 136-142.
- [67] T.s.X. simplified, Carbon • Non-Metals, in, pp. <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php#appnotes>.
- [68] H. Tsuji, H. Satoh, S. Ikeda, Y. Gotoh, J. Ishikawa, Contact angle lowering of polystyrene surface by silver-negative-ion implantation for improving biocompatibility and introduced atomic bond evaluation by XPS, *Nuclear*

Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 141 (1998) 197-201.

- [69] M.-f. Li, Y.-g. Liu, G.-m. Zeng, S.-b. Liu, X.-j. Hu, D. Shu, L.-h. Jiang, X.-f. Tan, X.-x. Cai, Z.-l. Yan, Tetracycline absorbed onto nitrilotriacetic acid-functionalized magnetic graphene oxide: Influencing factors and uptake mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 485 (2017) 269-279.
- [70] T.s.X. simplified, Oxygen Non-Metals, in, pp. <https://xpssimplified.com/elements/oxygen.php>.
- [71] S.W. Knipe, J.R. Mycroft, A.R. Pratt, H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (1995) 1079-1090.
- [72] D. Chalasani, J. Li, N.M. Jackson, M. Payne, B.L. Lucht, Methylene ethylene carbonate: Novel additive to improve the high temperature performance of lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 208 (2012) 67-73.
- [73] F.M.B. R. Navarro\*, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, CARACTERIZACIÓN POR XPS Y ACIDEZ DE SISTEMAS CATALÍTICOS NANOESTRUCTURADOS A BASE DE FÓSFORO, ALUMINIO E HIERRO. , (2011).

ภาคผนวก ก  
การสร้างกราฟมาตรฐาน

# 1. การวิเคราะห์ความเข้มข้นออกซีเตตราไซคลิน (OTC) จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

## อุปกรณ์และสารเคมี

1. เครื่องยูวี-วิสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis Spectrophotometer) (UV 1800, Shimadzu)
2. Stock Solution ของ OTC ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร
3. สารละลายมาตรฐาน OTC ความเข้มข้น 1, 5, 10, 15, 20 และ 30 มิลลิกรัมต่อลิตร
4. เมทานอล
5. ฟอสเฟตบัฟเฟอร์
6. คิวเวต
7. ขวดวัดปริมาตร
8. ปิเปต

## การเตรียม Stock solution ของ OTC

1. ชั่ง OTC หนัก 0.01 กรัม
2. ละลาย OTC ด้วยเมทานอลในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร
3. เก็บ Stock Solution ในขวดสีชา

## การเตรียมสารละลายมาตรฐาน OTC

1. ปิเปตสารละลาย OTC จาก Stock Solution ตามปริมาตรในตารางที่ ก-1 ลง ในขวด วัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร คำนวณจากสมการ (1)

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

(1) ตัวอย่างการคำนวณ: เตรียมสารละลายมาตรฐาน OTC ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร จาก Stock Solution 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตร 10 มิลลิลิตร

จาก

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$1\text{mg/L} \times 10 \text{ mL} = 1000\text{mg/L} \times V_2$$

$$V_2 = 0.01\text{mL}$$

☐ ต้องปิเปต OTC จาก Stock solution 0.01 มิลลิลิตร

2. ปรับปริมาตรด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ จนมีปริมาตรสุดท้าย 10 มิลลิลิตร

ตารางที่ ก-1 สัดส่วนปริมาตรของ OTC ที่บีบเปิด

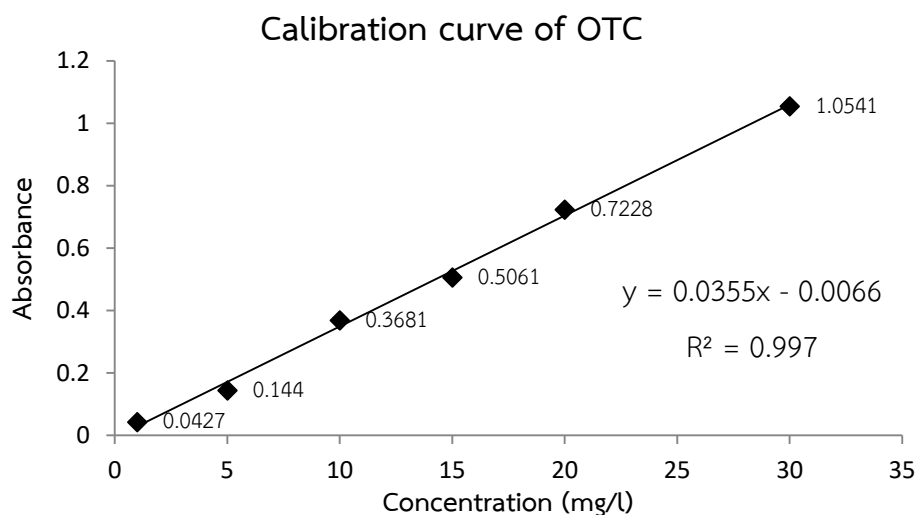
| ความเข้มข้นของ OTC (มิลลิกรัมต่อลิตร) | ปริมาตรที่ใช้ (มิลลิลิตร) |
|---------------------------------------|---------------------------|
| 1                                     | 0.01                      |
| 5                                     | 0.05                      |
| 10                                    | 0.1                       |
| 15                                    | 0.15                      |
| 20                                    | 0.2                       |
| 30                                    | 0.3                       |

### การสร้างกราฟมาตรฐาน

1. วัดค่า Blank ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์
2. นำสารละลายมาตรฐานแต่ละความเข้มข้น ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิส สเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 274 นาโนเมตร
3. สร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานและค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ตารางที่ ก-2 ค่าการดูดกลืนแสงที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

| ความเข้มข้นของ OTC (มิลลิกรัมต่อลิตร) | Absorbance |
|---------------------------------------|------------|
| 1                                     | 0.0427     |
| 5                                     | 0.1440     |
| 10                                    | 0.3681     |
| 15                                    | 0.5061     |
| 20                                    | 0.7228     |
| 30                                    | 1.0541     |



ภาพที่ ก-1 กราฟมาตรฐานของ OTC วิเคราะห์ด้วยสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

#### การคำนวณความเข้มข้นของตัวอย่าง OTC

หลังจากที่สร้างกราฟมาตรฐานแล้วนำตัวอย่าง OTC จากการทดลองไปวัดค่าการดูดกลืนแสง แล้วคำนวณความเข้มข้นของตัวอย่าง OTC จากสมการที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

## 2. การวิเคราะห์ความเข้มข้นซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX) จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

### อุปกรณ์และสารเคมี

1.1) เครื่องยูวี-วิสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis Spectrophotometer) รุ่น UV 1800 บริษัท Shimadzu

1.2) Stock Solution ของซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX) ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร

1.3) สารละลายมาตรฐานซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX) ความเข้มข้น 10-60 มิลลิกรัมต่อลิตร

1.4) เมทานอล

1.5) ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ควบคุม pH เท่ากับ 7

1.6) คิวเวต

1.7) ขวดวัดปริมาตร

1.8) บีเปต

## 2. การเตรียม Stock Solution ของซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX)

- 2.1) ชั่งซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX) หนัก 0.01 กรัม
- 2.2) ละลายซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX) ด้วยเมทานอลในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร
- 2.3) เก็บ Stock Solution ในขวดสีชา

## 3. การเตรียมสารละลายมาตรฐานจากสารละลายเข้มข้น

- 3.1) ปิเปตสารละลายซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX) จาก Stock Solution ตามปริมาตรในตารางที่ ก-1 ลง ในขวด วัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร คำนวณจากสมการดังนี้

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

ตัวอย่างการคำนวณ: เตรียมสารละลายมาตรฐานซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX) ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร จาก Stock Solution 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตร 10 มิลลิลิตร

จาก

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$1\text{mg/L} \times 10 \text{ mL} = 1000\text{mg/L} \times V_2$$

$$V_2 = 0.01\text{mL}$$

ดังนั้น ต้องปิเปต SMX จาก Stock solution 0.01 มิลลิลิตร

- 3.2) ปรับปริมาตรด้วยฟอสเฟสบัฟเฟอร์จนมีปริมาตรสุดท้าย 10 มิลลิลิตร

## ตารางที่ ก-3 สัดส่วนปริมาตรของซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX)

| ความเข้มข้นของซัลฟาเมธีออกซาโซล (SMX) (มิลลิกรัมต่อลิตร) | ปริมาตรที่ใช้ (มิลลิลิตร) |
|----------------------------------------------------------|---------------------------|
| 10                                                       | 0.1                       |
| 20                                                       | 0.2                       |
| 30                                                       | 0.3                       |
| 40                                                       | 0.4                       |
| 50                                                       | 0.5                       |
| 60                                                       | 0.6                       |

#### 4. การสร้างกราฟมาตรฐาน

4.1) วัดค่า Blank ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์

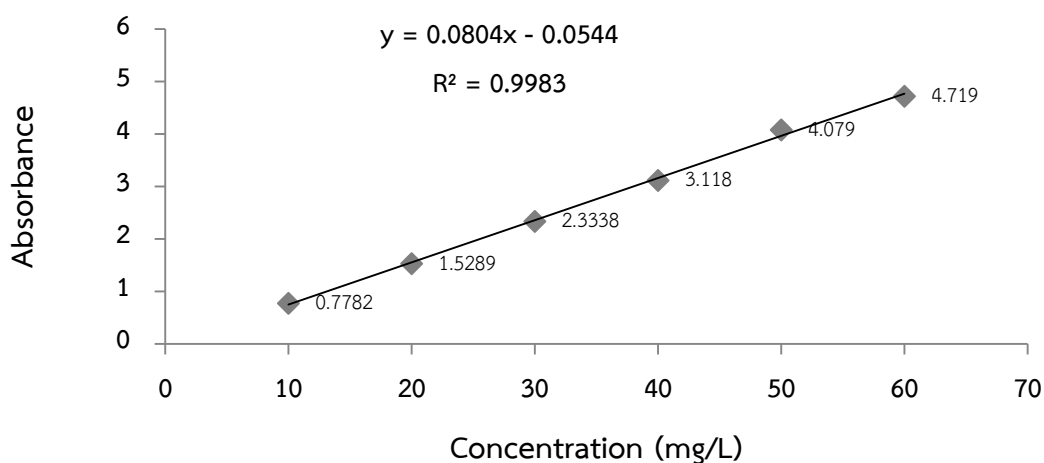
4.2) นำสารละลายมาตรฐานแต่ละความเข้มข้น ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 258 นาโนเมตร

4.3) สร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานและค่าการดูดกลืนแสง

(Absorbance)

ตารางที่ ก-4 ค่าการดูดกลืนแสงที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

| ความเข้มข้นของ SMX (มิลลิกรัมต่อลิตร) | Absorbance |
|---------------------------------------|------------|
| 10                                    | 0.7782     |
| 20                                    | 1.5289     |
| 30                                    | 2.3338     |
| 40                                    | 3.118      |
| 50                                    | 4.079      |
| 60                                    | 4.719      |



ภาพที่ ก-2 กราฟมาตรฐานของ SMX วิเคราะห์ด้วยสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

#### การคำนวณความเข้มข้นของตัวอย่าง SMX

หลังจากที่สร้างกราฟมาตรฐานแล้วนำตัวอย่าง SMX จากการทดลองไปวัดค่าการดูดกลืนแสง แล้วคำนวณความเข้มข้นของตัวอย่าง SMX จากสมการที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

ภาคผนวก ข

การศึกษากระบวนการดูฉบับ

# 1. การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

ตารางที่ ข-1 ข้อมูลการหาประจุบนพื้นผิวของ GO-SP GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>

| GO-SP     |                             | GO-SP-SiO <sub>2</sub> |                             | GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> |                             |
|-----------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| pH at 24h | Surface charge (Coulombs/g) | pH at 24h              | Surface charge (Coulombs/g) | pH at 24h                | Surface charge (Coulombs/g) |
| 5.20      | -5.59                       | 6.46                   | -5.93                       | 7.57                     | -11.20                      |
| 6.06      | -11.69                      | 7.02                   | -11.82                      | 5.80                     | 22.00                       |
| 6.75      | -23.68                      | 7.31                   | -22.94                      | 7.87                     | -68.11                      |
| 7.36      | -68.24                      | 7.67                   | -67.54                      | 8.05                     | -115.73                     |
| 7.59      | -117.03                     | 7.92                   | -118.07                     | 8.34                     | -233.71                     |
| 9.19      | -219.92                     | 9.42                   | -228.06                     | 8.58                     | -481.58                     |
| 10.35     | -420.09                     | 9.88                   | -455.10                     | 7.43                     | 0.05                        |
| 6.53      | -0.06                       | 7.31                   | 0.04                        | 7.39                     | 6.02                        |
| 4.84      | 2.49                        | 7.16                   | 5.31                        | 7.02                     | 11.95                       |
| 4.30      | -0.03                       | 7.09                   | 11.61                       | 6.73                     | 23.62                       |
| 3.91      | -5.34                       | 6.49                   | 16.53                       | 4.37                     | 24.43                       |
| 3.55      | 4.13                        | 6.98                   | 22.76                       | 4.06                     | 26.19                       |
| 3.20      | 30.09                       | 5.62                   | 34.24                       | 3.85                     | 24.99                       |
| 2.92      | 44.77                       | 4.26                   | 34.99                       | 5.00                     | 30.00                       |
| 2.65      | 57.02                       | 4.00                   | 34.80                       | 3.59                     | 56.36                       |
|           |                             | 4.03                   | 49.86                       | 3.16                     | 69.48                       |
|           |                             | 3.62                   | 61.52                       | 2.84                     | 127.42                      |
|           |                             | 3.16                   | 73.61                       |                          |                             |

## 2. การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

ตารางที่ ข-2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ SMX ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

| เวลา<br>(นาที) | GO-SP                 | GO-SP-SiO <sub>2</sub> |
|----------------|-----------------------|------------------------|
|                | q <sub>t</sub> (mg/g) | q <sub>t</sub> (mg/g)  |
| 0              | 0                     | 0                      |
| 15             | 3.09                  | 4.52                   |
| 30             | 3.11                  | 5.77                   |
| 45             | 3.06                  | 4.60                   |
| 60             | 2.11                  | 6.11                   |
| 120            | 2.87                  | 4.51                   |
| 240            | 2.78                  | 4.18                   |
| 480            | 1.80                  | 6.00                   |
| 960            | 2.04                  | 6.16                   |
| 1440           | 2.79                  | 5.77                   |
| 1800           | 2.10                  | 5.42                   |

ตารางที่ ข-3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ OTC ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

| เวลา<br>(นาที) | GO-SP                 | GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> |
|----------------|-----------------------|--------------------------|
|                | q <sub>t</sub> (mg/g) | q <sub>t</sub> (mg/g)    |
| 0              | 0                     | 0                        |
| 15             | 1.09                  | 2.63                     |
| 30             | 2.33                  | 3.18                     |
| 60             | 5.30                  | 3.88                     |
| 120            | 10.03                 | 4.17                     |
| 240            | 15.08                 | 6.80                     |
| 480            | 16.90                 | 13.13                    |
| 960            | 17.02                 | 18.01                    |
| 1440           | 17.5                  | 21.02                    |
| 1800           | 17.11                 | 23.44                    |
| 2400           | 17.06                 | 24.45                    |
| 2880           | 17.06                 | 11.29                    |

### 3. การศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ

ตารางที่ ข-4 การศึกษาไอโซเทอมในการดูดซับ SMX ของตัวกลางดูดซับ GO-SP

| ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/L) | Sample 1     |              | Sample 2     |              | Average      |              |
|----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                            | $C_e$ (mg/L) | $q_e$ (mg/g) | $C_e$ (mg/L) | $q_e$ (mg/g) | $C_e$ (mg/L) | $q_e$ (mg/g) |
| 5.26                       | 4.65         | 1.03         | 5.22         | 0.07         | 4.94         | 0.55         |
| 9.54                       | 9.32         | 0.36         | 9.29         | 0.42         | 9.31         | 0.39         |
| 17.45                      | 16.86        | 1.01         | 17.00        | 0.77         | 16.93        | 0.89         |
| 26.28                      | 25.63        | 1.13         | 25.57        | 1.22         | 25.60        | 1.17         |
| 35.50                      | 34.78        | 1.24         | 34.98        | 0.90         | 34.88        | 1.07         |
| 44.23                      | 43.34        | 1.53         | 43.33        | 1.57         | 43.34        | 1.55         |
| 56.79                      | 54.10        | 4.65         | 54.48        | 3.98         | 54.29        | 4.32         |

ตารางที่ ข-5 การศึกษาไอโซเทอมในการดูดซับ SMX ของตัวกลางดูดซับ GO-SP-SiO<sub>2</sub>

| ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/L) | Sample 1     |              | Sample 2     |              | Average      |              |
|----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                            | $C_e$ (mg/L) | $q_e$ (mg/g) | $C_e$ (mg/L) | $q_e$ (mg/g) | $C_e$ (mg/L) | $q_e$ (mg/g) |
| 9.24                       | 6.86         | 4.13         | 7.04         | 3.82         | 6.95         | 3.97         |
| 9.97                       | 7.56         | 4.16         | 7.32         | 4.62         | 7.44         | 4.39         |
| 18.58                      | 13.93        | 8.09         | 13.88        | 8.18         | 13.91        | 8.14         |
| 32.27                      | 27.76        | 7.85         | 24.55        | 13.18        | 26.15        | 10.51        |
| 41.57                      | 35.09        | 11.12        | 35.42        | 10.67        | 35.25        | 10.90        |
| 49.35                      | 43.56        | 9.97         | 42.02        | 12.51        | 42.79        | 11.24        |
| 62.84                      | 55.95        | 11.94        | 56.49        | 11.00        | 56.22        | 11.47        |

ตารางที่ ข-5 การศึกษาไอโซเทอมในการดูดซับ OTC ของตัวกลางดูดซับ GO-SP และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub>

| ความเข้มข้น<br>เริ่มต้น<br>(mg/l) | GO-SP                 |                       | GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> |                       |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
|                                   | C <sub>e</sub> (mg/l) | q <sub>e</sub> (mg/g) | C <sub>e</sub> (mg/l)    | q <sub>e</sub> (mg/g) |
| 2.5                               | 2.52                  | 0.43                  | 0.68                     | 3.92                  |
| 5                                 | 4.06                  | 2.28                  | 0.98                     | 7.03                  |
| 10                                | 5.92                  | 6.41                  | 1.54                     | 16.13                 |
| 15                                | 8.44                  | 11.35                 | 2.43                     | 23.35                 |
| 20                                | 10.09                 | 19.41                 | 4.13                     | 30.57                 |
| 25                                | 11.85                 | 20.59                 | 5.87                     | 35.08                 |

#### 4. การศึกษาผลกระทบของ pH ต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

ตารางที่ ข-6 การศึกษาไอโซเทอรัมในการดูดซับ OTC ของตัวกลางดูดซับชนิด GO-SP GO-SP-SiO<sub>2</sub> และ GO-SP-A-SiO<sub>2</sub> ที่พีเอช 3 5 7 และ 9

| pH | GO-SP-A-SiO <sub>2</sub> |                       |
|----|--------------------------|-----------------------|
|    | C <sub>e</sub> (mg/l)    | q <sub>e</sub> (mg/g) |
| 3  | 5.34                     | 31.61                 |
| 5  | 3.35                     | 35.44                 |
| 7  | 4.15                     | 32.71                 |
| 9  | 5.69                     | 29.27                 |

### 3.การศึกษาผลของพีเอชต่อการดูดซับ SMX ของตัวกลางดูดซับ GO-SP-SiO<sub>2</sub>

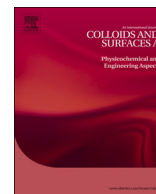
ตารางที่ ข-7 การศึกษาไอโซเทอมในการดูดซับ SMX ของตัวกลางดูดซับชนิด GO-SP-SiO<sub>2</sub> ที่

พีเอช 5-9

| pH | Sample 1              |                       | Sample 2              |                       | Average               |                       |
|----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|    | C <sub>e</sub> (mg/L) | q <sub>e</sub> (mg/g) | C <sub>e</sub> (mg/L) | q <sub>e</sub> (mg/g) | C <sub>e</sub> (mg/L) | q <sub>e</sub> (mg/g) |
| 5  | 12.52                 | 15.58                 | 12.50                 | 15.60                 | 12.51                 | 15.59                 |
| 6  | 14.44                 | 16.15                 | 14.55                 | 15.97                 | 14.50                 | 16.06                 |
| 7  | 17.89                 | 12.14                 | 17.93                 | 12.07                 | 17.91                 | 12.10                 |
| 8  | 19.91                 | 8.23                  | 19.94                 | 8.27                  | 19.93                 | 8.25                  |
| 9  | 20.31                 | 7.26                  | 20.25                 | 7.26                  | 20.28                 | 7.26                  |

ภาคผนวก ค

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ



# Removal of the antibiotic sulfamethoxazole from environmental water by mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite technology: Adsorption characteristics, coadsorption and uptake mechanism

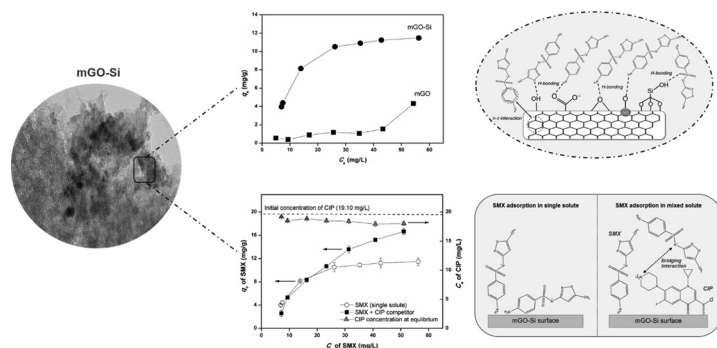
Nithiwat Ninwiwek<sup>a</sup>, Parnuch Hongswat<sup>a</sup>, Patiparn Punyapalakul<sup>b,c</sup>, Panida Prarat<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Science, Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Rayong 21120, Thailand

<sup>b</sup> Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>c</sup> Research Unit Control of Emerging Micropollutants in Environment, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Keywords:

Mesoporous silica-magnetic graphene oxide  
Adsorption  
Sulfamethoxazole  
Coadsorption

## ABSTRACT

In this study, the mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite material (mGO-Si) was prepared. The surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) was utilized as the mesoporous template while the tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as the silica source. The synthesized nanocomposite was characterized through different analyses, namely XRD, XPS, TEM, FT-IR, VSM, BET, and acid-base titration. Various factors like the effects of the initial concentration, contact time, influence of the pH and the coexistence of other antibiotics on the sulfamethoxazole (SMX) uptake, were investigated. Adsorption results exhibited that the mGO-Si adsorbed the SMX molecules more effectively than the pristine magnetic graphene oxide (mGO). Kinetic data showed good correlation on the basis of the pseudo-second-order model. The equilibrium adsorption data fitted well to the Langmuir model, and a maximum SMX adsorption capacity of 15.46 mg/g was obtained. At high pH, the solution had significantly impaired then declined capacity of SMX adsorption. Electrostatic repulsion occurred between the dissociated SMX and the more negatively charged mGO-Si at basic pH. Adsorption mechanisms between SMX and mGO-Si were plausibly activated by hydrogen bonding,  $\pi$ - $\pi$  EDA interactions, and solution pH-based electrostatic interactions dependent upon the status of SMX and the  $pH_{PZC}$  of mGO-Si. Moreover, the CIP and OTC competitors in the mixed solute system managed to improve the SMX adsorption by acting as a bridge to form CIP-SMX-mGO-Si/ OTC-SMX-mGO-Si surface complex. At low aqueous phase concentration of SMX, CIP was likely to form a stronger electrostatic interaction system with the adsorbent,

\* Corresponding author.

E-mail address: [panida.p@sciee.kmutnb.ac.th](mailto:panida.p@sciee.kmutnb.ac.th) (P. Prarat).

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123716>

Received 6 May 2019; Received in revised form 22 July 2019; Accepted 23 July 2019

Available online 27 July 2019

0927-7757/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

thereby resulting in an adsorption level which was more competitive in the process opposing CIP to SMX than in that opposing OTC to SMX.

## 1. Introduction

As synthetic antibiotics are extensively used for the treatment of bacterial diseases in human and veterinary animals, they are inevitably released into the surrounding environment. Among numerous antibiotics, sulfamethoxazole (SMZ) which belongs to the family of sulfonamide antibiotic group, is one of the frequently detected antibiotics in aquatic environments with reported concentrations reaching high levels expressed in  $\mu\text{g/L}$  in surface water and  $\text{mg/L}$  in wastewater [1]. Due to widespread consumption, improper administration, poor metabolism (10–50%), and slow degradation in the environment, the persistence of SMX in various habitats has been recently acknowledged as a serious environmental threat. For the environment, exposure to antibiotics even at low-levels, may potentially engender harmful consequences, including the development of strain-resistant viral or bacterial pathogen species via genetic mutation [2], acute and chronic toxicity in aquatic life & ecosystems, and disruption of native microflora [3]. According to Segura's et al. review [4], sulfonamide antibiotics concentrations in surface waters were higher than those in wastewater effluent, thus indicating that they are not easily degraded or eliminated and tend to accumulate in the environment. Therefore, the elimination of antibiotics from water is urgently needed to mitigate underlying health and environmental risks.

Many studies have reported that the applicability of biological and physical treatment methods for the removal of residual pharmaceuticals, is limited due to the aromaticity and the structural complexity of these compounds [1]. Consequentially, other more effective treatments have been investigated, including chemical treatments such as ozonation [5,6], oxidation [7], and ion exchange [8]. have been investigated. However, some of these intermediate compounds are suspected to be more toxic than their parent compounds. Adsorption process is known as an effective treatment technique to control or remove antibiotics from wastewater since it has generally been recognized as one of the most convenient way while being valued for its ease of operation, low energy consumption and reasonable operating costs.

Over the last decade, great attention has been paid to the utilization of mesoporous materials in various areas, such as catalysis, ion exchange, and industrial applications. As is well known, the ordered mesoporous silica materials are superior performance adsorbent for micropollutant removal due to their highly ordered pore structure, uniform pore size, enlarged surface area, and easy functionalization. Graphene oxide (GO), a monolayer of hexagonally arrayed  $\text{sp}^2$ -bonded carbon atoms, has recently been considered an emerging adsorbent. Since it has abundant oxygen-containing functional groups such as  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{O}-$  and  $\text{C}=\text{O}$  on its surface [9], which help for higher adsorption of organic and inorganic pollutants. Hence, more research is focused toward the use of GO and its composites for the removal of various pollutants from water environment [10–14]. The  $-\text{OH}$  and  $-\text{COOH}$  groups of GO can be ionized and negatively charged in water, which also helps to improve the dispersion of individual GO sheets in water [15]. However, GO adsorbents cannot be easily separated and recovered from treated water. Decorating  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles on GO nanosheets will impart the desirable magnetic properties onto GO to ease the solid-liquid separation process, although it decreases its adsorption capacity due to the fact that some sorption sites on the surfaces of GO are taken up by magnetic nanoparticles [16]. Furthermore, the GO nanosheets have a 2D structure and tend to stack together because of strong Van der Waals forces between single layers [17] leading to lower active sites for adsorption.

Hence, to overcome these drawbacks, periodic mesoporous silica

frameworks grown on graphene had been developed for their unique structure, high surface area, and adjustable pore size [18] promoting their widely used application in catalysis, drug storage [19] and separation [20]. Nevertheless, production of mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite which integrate the advantages of the three materials (graphene oxide, magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), and mesoporous silica) as an adsorbent for separation applications, was rare. Herein, the mesoporous silica-magnetic graphene oxide composite material (namely mGO-Si) was synthesized so as to improve the interfacial property of GO, enhance the dispersity, achieve antibiotic removal via pore adsorption, and be utilized as an adsorbent for the removal of sulfamethoxazole (SMX) antibiotic from aqueous solutions. Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) were used as the structural template and the silica source, respectively. The main goal of this study was not the maximization of the adsorptive removal potential but rather the exploration of modification possibilities aimed at enhancing the adsorbability of mGO-Si in comparison to that of the pristine magnetic graphene oxide (mGO). Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transformation infrared spectrum (FT-IR), and vibrating sample magnetometer (VSM) were used to characterize the nanocomposites. The effects of process parameters on SMX adsorption, such as contact time, initial adsorbate concentration, and pH of solution, were investigated. The Langmuir and Freundlich adsorption models, the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models, and the XPS analysis were explored in order to identify the adsorption mechanism. The coadsorption of SMX in the presence of other groups of antibiotic (fluoroquinolone and tetracycline groups) was also investigated.

## 2. Material and methods

### 2.1. Materials and chemicals

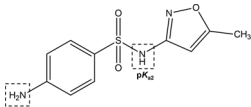
All chemicals used were of analytical or higher purity grades whereas solvents were of HPLC grade. Sulfamethoxazole (SMX 99%), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB > 98%), tetraethyl orthosilicate (TEOS > 99%), glutaraldehyde solution ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  50%), and graphite powder were obtained from Sigma-Aldrich. Hydrogen peroxide solution ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30%), hydrochloric acid (HCl 37%), sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  96%), and phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  96%), were provided from Carlo Erba. Acetone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  99%) was provided from ACROS Organics. Potassium permanganate, iron(II) sulfate heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  > 98%), iron(III) chloride hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  98%), di-potassium hydrogen orthophosphate ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$  99%), and potassium dihydrogen orthophosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  99%) were purchased from Ajax-Finechem. Ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) and acetonitrile ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ) were of HPLC grade and obtained from RCI Labscan Limited. Distilled water was utilized throughout the experiments for the preparation of solutions and the cleaning of glassware.

SMX can exist in cationic, neutral or anionic forms as a result of its ionizable functional groups. Its structural and physiochemical properties are presented in Table 1.

### 2.2. Synthesis of magnetic graphene oxide (mGO)

Graphene oxide (GO) was created by oxidation of natural graphite following the improved Hummer's method [21]. Magnetite particles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) were prepared by the reported hydrothermal method [22]. Synthesis of mGO was based on the previous study [10]. Briefly, 0.1 g of

**Table 1**  
Structure and physiochemical properties of SMX.

| Name                                 | Sulfamethoxazole                                                                  |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Structure                            |  |
| Formula                              | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S                   |
| Molecular weight (g/mol)             | 253.27                                                                            |
| pK <sub>a</sub> <sup>a</sup>         | pK <sub>a1</sub> = 1.60, pK <sub>a2</sub> = 5.70                                  |
| Water solubility (mg/L) <sup>b</sup> | 610                                                                               |

<sup>a</sup> [36].

<sup>b</sup> [32].

GO was dissolved in 32 mL ethylene glycol with a 20-min ultrasonic treatment. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles were also dissolved in 14 mL of ethylene glycol. After that, the solutions were mixed together, then 1.2 g glutaraldehyde was added and the mixture was further stirred for 10 h at ambient temperature. The product was obtained after centrifugation and elution with deionized water, and it was dried in oven at 105 °C for 24 h to remove residual water.

### 2.3. Synthesis of mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite (mGO-Si)

The mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite was prepared following the procedure prescribed by Pourjavadi et al. [22] yet with some modifications. 50 mg of mGO were dispersed in 50 mL of CTAB solution (27.5 mmol/L). After an ultrasonic dispersion process of 30 min, 400 mL of deionized water and 50 mL of NaOH solution (10 mmol/L) were added before being ultrasonicated for 10 min. The mixture was stirred at 60 °C for 30 min. Afterward, the 2.5 mL TEOS/10 mL ethanol solution was added and then stirred vigorously for 12 h. The obtained product was magnetically separated and washed with deionized water before being refluxed by acetone at 58 °C for 24 h. After refluxing, the mGO-Si was magnetically separated, washed with deionized water, and then dried at 60 °C in a vacuum oven for 24 h.

### 2.4. Characterization of adsorbents

The physicochemical characteristics of synthesized adsorbents were characterized by several techniques. The crystalline structure was examined by X-ray powder diffraction (XRD, Bruker AXS D8 diffractometer) using Cu-K $\alpha$  radiations. Morphology was examined by transmission electron microscopy (TEM, JEOL 2100, Japanese Electronic Optical Co., Ltd., Japan). A vibrating sample magnetometer (VSM, LakeShore-7304, USA) was used to evaluate magnetic properties. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, PHI 5000 VersaProbe, UIVAC, Japan) was employed to affirm the successfully-obtained preparation of composite material and its adsorption mechanisms. Fourier transform infrared spectrophotometry (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum One, USA) was used to analyze the presence of surface functional group. BET surface areas of the prepared adsorbents were investigated using nitrogen adsorption-desorption isotherms on a nitrogen adsorption apparatus (V-Sorb 2800 P, Gold APP Instruments, China). Adsorbents were determined by the pH at the point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) through the acid-base titration method [23].

### 2.5. Adsorption experiments

The adsorption of SMX onto mGO-Si was performed using the standard batch method. The adsorption experiment was carried out in a 125 mL stopper Erlenmeyer flask containing 0.57 g/L of the synthesized adsorbents. The solution pH and ionic strength was controlled by using

a 0.01 mol/L phosphate buffer. After an ultrasonic dispersion process lasting 30 min, experimental samples were subjected to shaking stress conditions performed at 200 rpm (at room temperature  $\approx$  30 °C), before being filtered through a nylon membrane (pore size of 0.45  $\mu$ m). All experimental samples were performed in duplicate, and average values were reported. Additional analyses were conducted whenever two measurements showed a difference larger than 5%.

To investigate adsorption kinetic studies, a set of 10 mg/L SMX solutions at pH 7 was placed in a shaker for a determined time interval (10 min to 48 h). Adsorption isotherm experiments were carried out at pH 7 with series solutions at different SMX concentrations ranging from 5 mg/L to 60 mg/L. The effect of pH on SMX adsorption (between pH 5 and 9) was evaluated. Moreover, the competitive adsorption between SMX and ciprofloxacin (CIP), including SMX and oxytetracycline (OTC) in mixed solutes was conducted using an experiment protocol similar to that of the adsorption isotherm experiment. Initial concentrations of SMX were prepared within the range 5–60 mg/L, and the competitors CIP and OTC were spiked with the fixed concentration of 20 mg/L.

The adsorption capacity ( $q_e$ ) was calculated based on Eq. (1):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

where  $q_e$  is the amount adsorbed at equilibrium (mg/g),  $C_0$  is the initial concentration of SMX in the solution (mg/L),  $C_e$  is the equilibrium concentration of SMX in the solution (mg/L),  $V$  is the volume of the solution (L), and  $m$  is the mass of the adsorbent (g).

### 2.6. Data analysis

#### 2.6.1. Adsorption kinetics

The pseudo-first-order and pseudo-second-order models were used to fit to the experimental data, which can be expressed as Eqs. (2) and (3):

Pseudo-first-order model:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Pseudo-second-order model:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} \quad (3)$$

where  $q_e$  and  $q_t$  are the adsorption capacities of SMX at equilibrium and at time (mg/g), respectively. The  $t$  is the adsorption time (min). The  $k_1$  and  $k_2$  are the pseudo-first-order (1/min) and pseudo-second-order rate constants (g/mg min), respectively.

#### 2.6.2. Adsorption isotherms

To determine the adsorption mechanism of SMX onto mGO-Si, the commonly used adsorption isotherms, such as Langmuir and Freundlich, were applied. The adsorption model equations are given as Eqs. (4) and (5).

Langmuir isotherm model:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

Freundlich isotherm model:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (5)$$

where  $q_m$  (mg/g) is a theoretical maximum adsorption capacity,  $K_L$  (L/mg) is the Langmuir isotherm constant,  $C_e$  is the equilibrium concentration (mg/L),  $K_F$  (L/mg) and  $n$  are the Freundlich isotherm constant and heterogeneity factor indicating the adsorption intensity of the adsorbent, respectively.

#### 2.6.3. Competitive strength

To compare the competitive adsorption capacity of dominant SMX

and competitor CIP or OTC, the competitive strength (A, %) is calculated using the Eq. (6):

$$A = \frac{(K_{d,\text{single}} - K_{d,\text{mix}})}{K_{d,\text{single}}} \times 100 \quad (6)$$

where  $K_{d,\text{single}}$  is the adsorption coefficient relative to the single adsorption of SMX, L/kg.  $K_{d,\text{mix}}$  is the adsorption coefficient of SMX in connection with the existence of a competitive substance, L/kg.

## 2.7. Analytical methods

Concentrated amounts of SMX in initial and equilibrium solutions during the single solute experiment were analyzed by UV-vis spectrophotometer at the wavelength of 258 nm. The concentration of SMX, CIP and OTC in mixed solutes was quantified at 274 nm with an Agilent Technology 1260 high-performance liquid chromatograph (HPLC) in conjunction with a UV detector equipped with a reverse-phase C18 column (5  $\mu\text{m}$ ,  $4.6 \times 150$  mm). The mobile phase was 85:15 (v:v) of 0.1 mol/L phosphoric acid solution and acetonitrile, and the flow rate was 2 mL/min. The retention time of OTC, CIP and SMX was 2.1, 2.6 and 4.2 min, respectively.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Adsorbent characterization

From the low and high magnification TEM images of the mGO shown in Fig. 1a and b, which shed light upon the numerous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles (dark area) aggregated on the surface of the graphene oxide nanosheet appearing to be smooth while incorporating many wrinkles. Unlike the mGO, the imposing morphology of mGO-Si changes dependently on silica owing to the presence of the silica framework in mGO-Si, and displays a rough surface (Fig. 1c and d) which also indicates that porous silica-magnetic graphene oxide can be successfully accomplished. Nitrogen physisorption was used to define the microcosmic structure of the material. The nitrogen adsorption-desorption isotherm of mGO and mGO-Si together with the BET surface area are shown in Fig. S1 of the Supplementary materials section,

respectively. The isotherm of mGO-Si is of type IV with a hysteresis loop which is characteristic of mesoporous materials. Besides, it should be noted that these nanocomposites were sonicated in environmental water samples to enhance dispersity, before being agitated during adsorption experiments, and that the obtained BET surface was measured on dried samples. Accordingly, the purpose of discussing the topics of BET surface and pore volume was not substantially considered constructive for our research.

Fig. 2a shows the XRD patterns of mGO and mGO-Si. A series of characterization peaks for mGO ( $2\theta = 30.09^\circ$ ,  $35.56^\circ$ ,  $43.45^\circ$ ,  $57.40^\circ$  and  $62.78^\circ$ , corresponding to their indices 220, 311, 400, 422, 511 and 440, respectively) were observed. These peaks are consistent with the findings of previous research report [22]. The elemental composition and chemical status of adsorbents are further analyzed by XPS to confirm the successful attachment of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and the silica framework; Fig. 2b showed the full XPS spectra of mGO and mGO-Si nanocomposites. The mGO intensity peaks of C 1s, O 1s, and Fe 2p were 285.4, 532.3, and 710.5 eV, respectively. In comparison with mGO, two extra Si 2p and Si 2s peaks were observed in the full spectra of mGO-Si at 101.3 and 151.7 eV, respectively. The specific peaks of Fe 2p  $1/2$  and Fe 2p  $3/2$  of both nanocomposites at the positions of 710.5 and 723.6 eV were in accordance with the peaks of Fe 2p of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [24].

The FT-IR spectra of mGO and mGO-Si are shown in Fig. 2c. The spectrum of mGO reveals a broad peak around  $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  and  $1627\text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to O-H stretching and bending vibrations of the hydroxyl groups. The stretching vibration of Fe-O in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  appeared at  $587\text{ cm}^{-1}$  [25]. Moreover, the dominant peak with the shoulder at about  $1083\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to the asymmetric stretching of siloxane (Si-O-Si). The associated bending vibration is present at about  $803\text{ cm}^{-1}$  [26]. The Si-OH bending can be observed at about  $950\text{ cm}^{-1}$ . Also, two absorbance peak at  $2850\text{--}2920$  correspond to C-H and C-C stretching [27].

The field dependence of magnetization for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mGO and mGO-Si was measured by a vibrating sample magnetometer (VSM). As shown in Fig. 2d, the saturated magnetization values were 58.00 emu/g for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 33.44 emu/g for mGO, and 26.98 emu/g for mGO-Si, respectively. The coercivity and the remanence were found to be almost zero at room temperature, which revealed the superparamagnetic

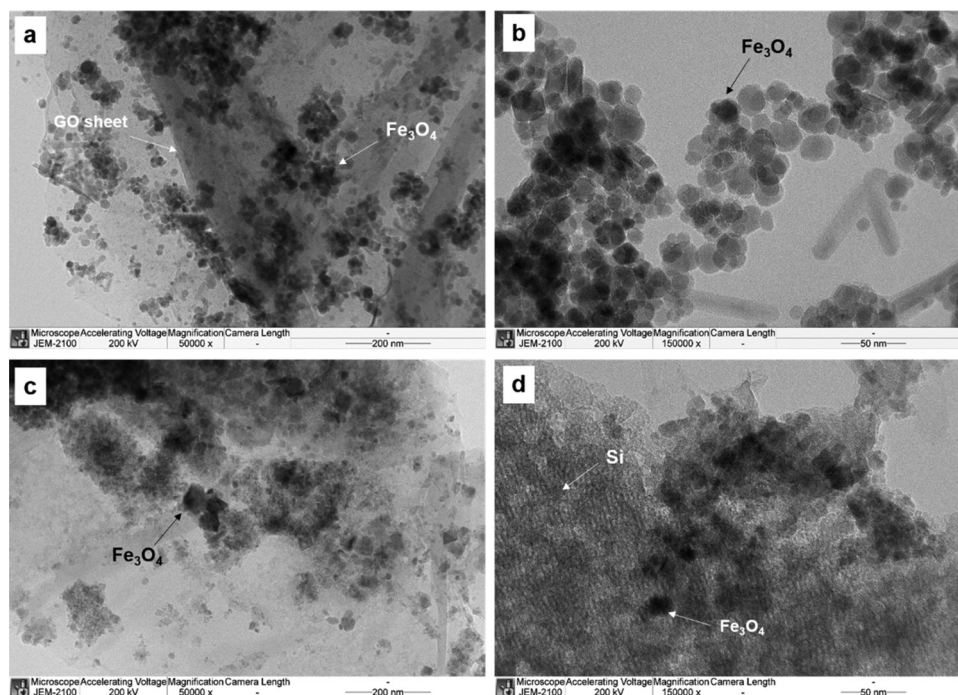


Fig. 1. TEM images of mGO (a and b) and mGO-Si (c and d) at different magnification levels (50,000 $\times$  and 150,000 $\times$ ).

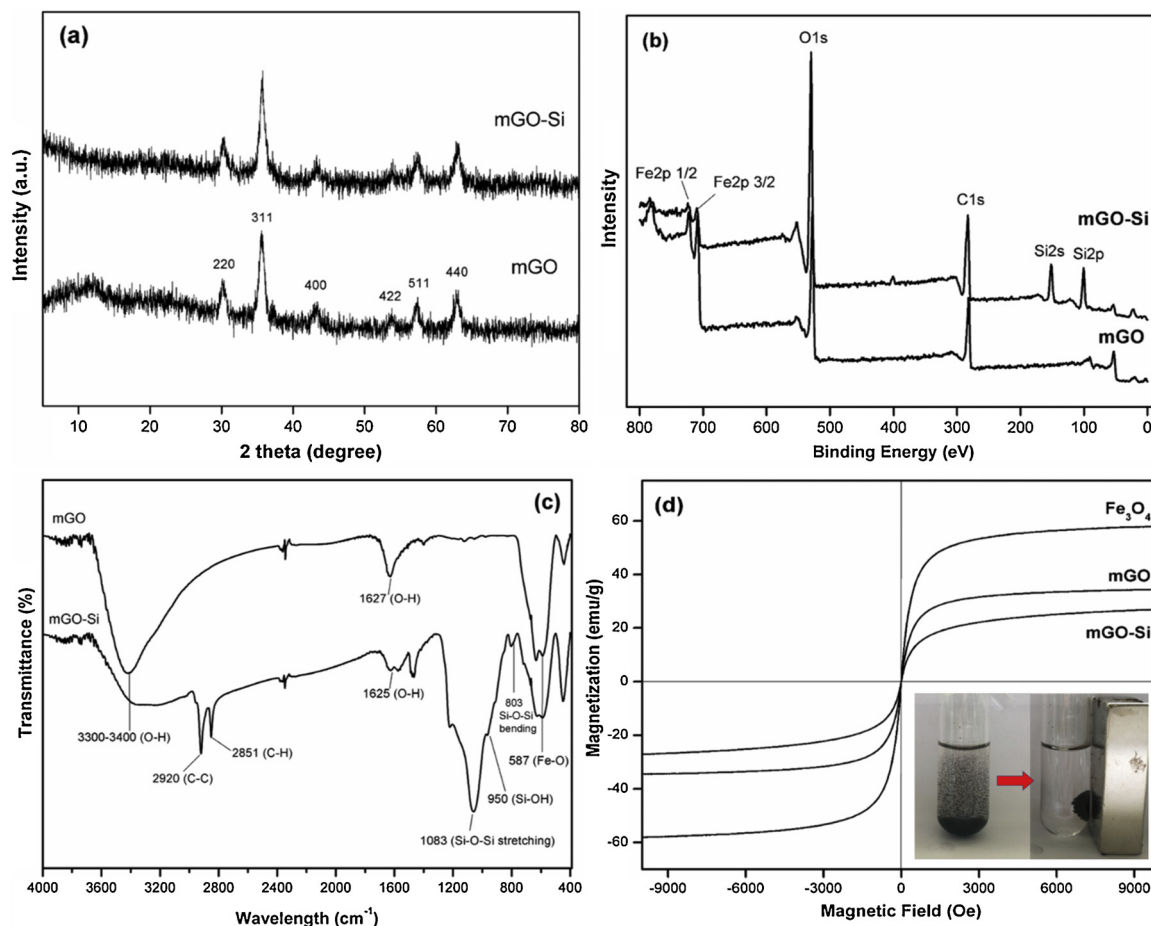


Fig. 2. Adsorbent characterization: (a) XRD, (b) XPS, (c) FT-IR, and (d) VSM (inset: Photograph of a magnetic sample of mGO-Si).

properties of the three nanocomposites [28]. The fact that the magnetic intensity of mGO-Si fell to its lowest level, was due to the presence of silica layers on mGO nanoparticles. Moreover, these materials can be separated rapidly under a strong external magnetic field, which makes them practical for applications in the field of adsorption considering their great separability and recyclability.

### 3.2. Adsorption kinetic study (effect of contact time)

Fig. 3 shows the time profile of adsorption of SMX from aqueous solution onto mGO and mGO-Si. The amount of adsorption increased with time and reached equilibrium after 120 and 240 min, respectively, thus indicating the fast diffusion of pharmaceutical molecules from the

liquid phase to the mGO-Si surface. One significant and practical aspect worth mentioning of this fast adsorption, is the application of small reactor volumes, which ensure high efficiency and low cost.

Two conventional kinetic models, namely the pseudo-first-order and the pseudo-second-order, were applied to further investigate the adsorption mechanisms. The kinetics parameters obtained from the two models are listed in Table 3 by Eqs. (2) and (3). The  $R^2$  value ( $> 0.998$ ) of the pseudo-second-order model was higher than that obtained from the pseudo-first-order model. In addition, the values of  $q_{e,cal}$  obtained using the pseudo-second-order model were closer to the  $q_{e,exp}$  value. This result was consistent with all other reports of SMX adsorption onto other graphene-based adsorbents; i.e. graphene oxide [3,29], magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrid [30], and graphene nanosheet

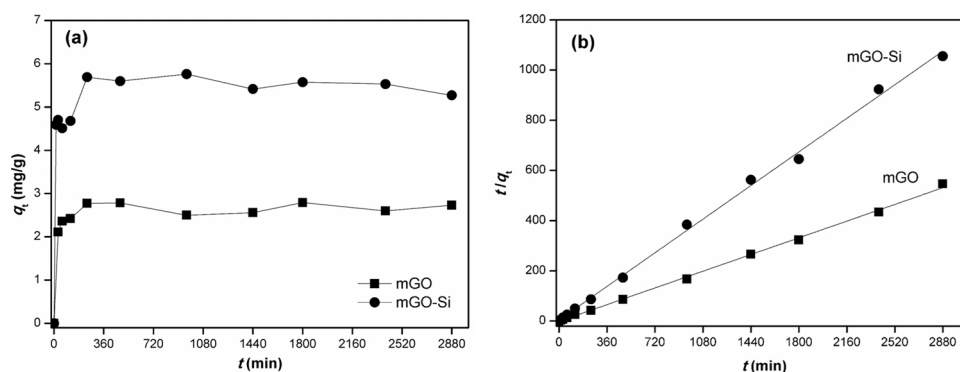


Fig. 3. (a) Adsorption kinetic of SMX onto mGO and mGO-Si, and (b) the linear fitted curve with the pseudo-second-order applied to SMX adsorption by mGO and mGO-Si.

[29]. Thus, the process of SMX adsorption onto mGO and mGO-Si conformed to the pseudo-second-order kinetics, implying that the dominant rate-limiting step in the removal mechanism could be due to chemical adsorption and the adsorption amount relative to the number of adsorption sites on the adsorbent [31]. The fact that the  $k_2$  parameter of mGO was larger than that of mGO-Si can be explained by the surface flatness free of mGO. This constitutes an efficient way to accelerate the adsorption process.

### 3.3. Adsorption isotherms (effect of initial concentration)

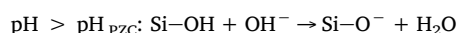
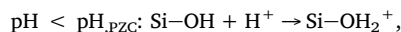
Fig. 4a showed the adsorption isotherm obtained for SMX adsorption on mGO and mGO-Si. Adsorption studies on SMX were conducted at pH 7 with 0.01 mol/L ionic strength controlled by phosphate buffer. As shown in Fig. 4a, mGO-Si has a better uptake removal capacity for SMX in comparison with mGO. This can be explained by the fact that the silica on the surface may partly be a consequence of the formation of silanol group (Si-OH) functionalities that are capable of binding with an antibiotic. The isotherm obtained for the mGO is of S-type. The same result has been reported by Mourid et al. [32], who have carried out work on the SMX removal from water by calcined layered double hydroxides (CLDHs). This result indicates the existence of cooperative retention of SMX, thus favoring the subsequent adsorption of other molecules [33].

Because mGO-Si exhibited a high adsorption capacity, the matter was investigated with further experiments. Two different isotherm models, Freundlich and Langmuir, were employed to fit the adsorption equilibrium isotherm of SMX in order to describe the adsorption mechanism. The isotherm parameters obtained from the two models are listed in Table 2, by Eqs. (4) and (5). The Langmuir isotherm model was found to be the best fitted one, with the highest  $R^2$  ( $> 0.980$ ) compared to Freundlich model which showed that adsorption of SMX was dominated by the monolayer adsorption on mGO-Si. Similarly, other investigators revealed that the Langmuir model was the best fitted one for the adsorption isotherms of SMX onto graphene oxide [3,29], graphene nanosheet [29], and porous carbon [34].

### 3.4. Adsorption mechanism

To explain adsorption mechanism, especially those associated with graphene-based adsorbents, various mechanisms including  $\pi$ - $\pi$  interactions, electrostatic interactions, and hydrogen bonding between adsorbates and adsorbents have been suggested [35]. In order to understand the adsorption mechanism, SMX adsorption experiments were conducted at different pH values (5–9) since the pH has a remarkable influence on the status of not only the adsorbate (by protonation/deprotonation) but also the adsorbent (by surface charge). The pH at the point of zero charge ( $pH_{pzc}$ ) of mGO-Si was measured under a wide range of pH conditions. Fig. 5a and b show the effect of pH on the

adsorbed amount of SMX and the surface charge density of mGO-Si, respectively. The mGO-Si reached maximum adsorption capacity at pH 6 while it kept decreasing at pH 7–9. Considering the  $pK_a$  values of 1.74 and 5.90 for SMX mentioned in Table 1 and the speciation based on its  $pK_a$  value as shown in Fig. 5C, it turned out that the SMX was positively charged (protonated  $-NH_2$  groups,  $-NH_3^+$  groups) at pH  $< 1.6$  but negatively charged (deprotonated  $-NH$  groups,  $-N^-$ ) at pH  $> 5.7$  [36]. Surface charge density in Fig. 5b shows the  $pH_{pzc}$  of mGO-Si to be 6.8. The surface of mGO-Si becomes positive at pH  $< 6.8$  and negative at pH  $> 6.8$ . At  $4.5 < pH < 6.8$ , some functional groups, i.e. carboxylic group, are deprotonated to a negative charge ( $-COO^-$ ) due to  $pK_a \approx 4.5$  [37]. The positive charged surface may be due to the silanol groups (Si-OH) on the surface of mGO-Si which ionize at different pH [38,39]. This is expressed as follows:



Therefore, the high adsorption capacity of mGO-Si at pH 6 could be explained by the electrostatic interaction taking place between the negatively charged SMX ( $SMX^-$ ) as a dominant form and the positively charged mGO-Si. Besides, when the pH is above 7.0, the surface mGO-Si becomes negative because of the deprotonation of some hydroxyl groups to  $-O^-$  ( $pK_a \sim 9.3$ ). This deprotonation process is totally complete (100%) at pH  $> 9.3$  [37]. Thus, repulsive interactions between negatively charged SMX and mGO-Si were predictable.

Based on the structure of SMX and the surface functional groups of mGO-Si, other adsorption mechanisms, non-electrostatic interactions like hydrogen bonding,  $\pi$ - $\pi$  electron-donor-acceptor (EDA) and hydrophobic interactions, can be defined. However, possible mechanisms would include hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  EDA interactions rather than hydrophobic interactions since mGO-Si showed its hydrophilic nature. Indeed, it was reported that the adsorptive removal of pharmaceutical drugs had been explained via hydrogen bonding previously [40–42]. The mGO-Si has several oxygen-containing groups, including hydroxyl ( $-OH$ ), carboxylic ( $-COOH$ ), silanol (Si-OH) groups, which are known to engage in hydrogen bonding [43]. Therefore, hydrogen bonding can be considered a valid mechanism for adsorption of SMX over mGO-Si.

The  $\pi$ - $\pi$  EDA interaction acting as an important driving force has always been mentioned to explain the adsorption mechanism of graphene oxide adsorbents. It was well documented that SMX could act as a strong  $\pi$ -electron acceptor on account of its amino functional group ( $-NH_2$ ) and N or O-heteroaromatic rings [40,41,44], while mGO-Si was considered a  $\pi$ -electron donor with delocalized electrons primarily of graphitic carbon and functional groups on the surface, such as C-C, C-O, and  $-COOH$ . Similar mechanisms (i.e. the adsorbent acting as  $\pi$ -electron donor) were previously reported for the removal of SMX [14,35,44], ciprofloxacin (CIP) [45], and carbamazepine [35].

The XPS analysis was used to confirm the adsorptive interactions between mGO-Si and SMX. To describe the relative contents of the core

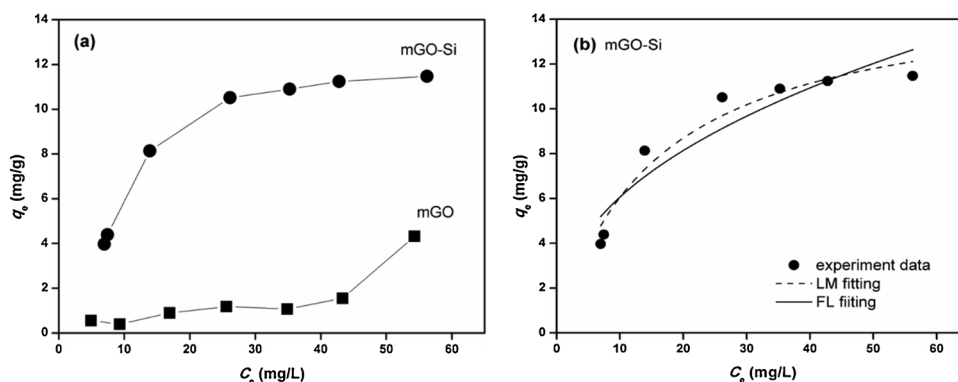


Fig. 4. (a) Adsorption capacity of SMX onto mGO and mGO-Si, and (b) the dotted line is the Langmuir; the solid line is the Freundlich model simulation.

**Table 2**  
Kinetic parameters of SMX onto mGO and mGO-Si.

| Adsorbents | SMX (mg/L) | $q_{e,exp}$ (mg/g) | Pseudo-first-order |                    |       | Pseudo-second-order |                    |       |
|------------|------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|---------------------|--------------------|-------|
|            |            |                    | $k_1$ (1/min)      | $q_{e,cal}$ (mg/g) | $R^2$ | $k_2$ (g/mg min)    | $q_{e,cal}$ (mg/g) | $R^2$ |
| mGO        | 10         | 2.67               | 0.0002             | 13.48              | 0.152 | 0.028               | 2.69               | 0.998 |
| mGO-Si     | 10         | 5.58               | 0.0021             | 1.51               | 0.715 | 0.024               | 5.41               | 0.999 |

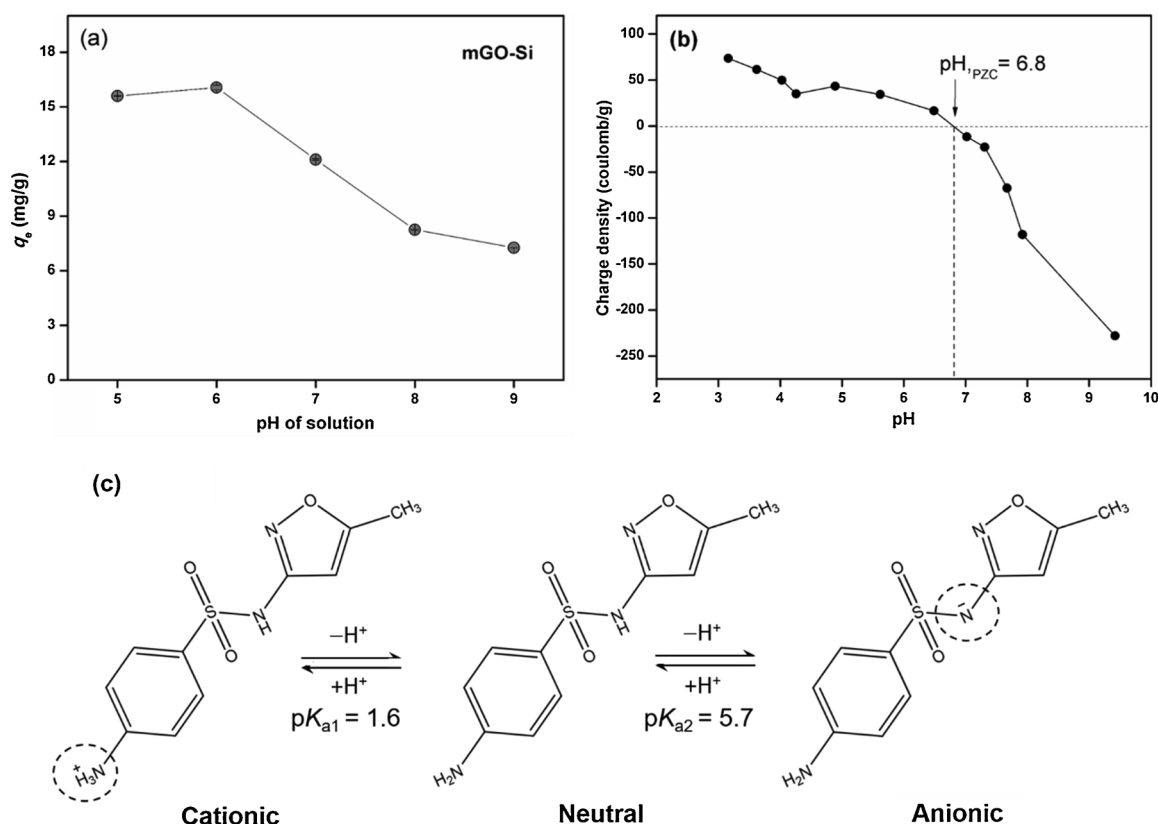
**Table 3**  
Isotherm parameters of SMX onto mGO-Si.

| Adsorbent | Langmuir     |              |       | Freundlich   |      |       |
|-----------|--------------|--------------|-------|--------------|------|-------|
|           | $q_m$ (mg/g) | $K_L$ (L/mg) | $R^2$ | $K_F$ (L/mg) | $n$  | $R^2$ |
| mGO-Si    | 15.46        | 0.064        | 0.955 | 2.27         | 2.35 | 0.885 |

group, the C 1s and O 1s spectra are summarized in Fig. 6a–d. The C 1s of mGO-Si before and after SMX adsorption could be resolved into 5 peaks (Fig. 6a and b). In Fig. 6a, the binding energy and percentage of the five peaks are assigned to C–C/C=C of aromatic graphene carbon (284.6 eV, 23.6%) while C–O/C–O–Si demonstrates the ether group or the binding of GO and silica (285.2 eV, 23.2%), C–OH of alcohol hydroxyl groups (286.1 eV, 22.6%), –C–O–C– of epoxide group (287.2 eV, 15.1%), and –O–C=O of carboxyl group (288.5 eV, 15.5%), which are proven by common literature [46,47]. When SMX is adsorbed onto the surface (Fig. 6b), the percentage of the C–C/C=C increases from 23.6% to 30.5%, suggesting that the  $\pi$ – $\pi$  EDA interactions might play a role in the adsorption process. Furthermore, the percentage of the C–O/C–O–Si increases from 23.2% to 30.9%, while the –O–C=O is obviously weakened in intensity (a decrease from 15.5% to 4.6%). The possible reason might be that the oxygen-containing groups (hydroxyl, silanol and carboxyl groups) of mGO-Si interacts with the –NH<sub>2</sub> groups

and/or the H-bonding acceptors (O and N) of SMX molecule to form hydrogen bond. Results similar to these were found previously for adsorption of SMX onto metal-organic framework-derived carbons (MDC) and we believe the results for SMX onto mGO-Si can be interpreted similarly. Ahmed et al. [44] reported that SMX molecules and MDC can act as both H-bonding donor and acceptors. The adsorption behavior was explained by a hydrogen bonding mechanism between the H-bonding acceptor and H-bonding donors based on the effect of the solution pH on the status of SMX and the surface functional groups of MDC.

Before adsorption, deconvolution of the O 1s peak yields three individual component peaks which come from different groups and overlap on each other (Fig. 6c). The three peaks at 530.3, 532.7, and 534.9 eV were corresponded to the C=O of carbonyl, C–O of alcohol hydroxyl and/or ether, and –O–C=O of carboxyl groups [48–50]. Obviously, the peaks expected at 530.3, 532.7, and 534.9 eV shifted, respectively to 527.8, 530.0, and 531.2 eV after SMX adsorption (Fig. 6d). The relative content of oxygen in C–O is reduced from 54.4% to 39.1%, while that in form of C=O and –O–C=O increases (from 18.4% to 21.3% and from 27.2% to 39.6%, respectively) after SMX adsorption. These changes, together with the binding energy shift, suggest that their corresponding functional groups may directly be involved in interaction with SMX through hydrogen bonding, which is in good agreement with the C 1s results. The conceptual adsorption mechanism of SMX onto the prepared nanocomposites at the pH range



**Fig. 5.** (a) Effect of pH on SMX adsorption onto mGO-Si, (b)  $pH_{PZC}$  of mGO-Si, and (c) speciation based on their  $pK_a$  value of SMX.

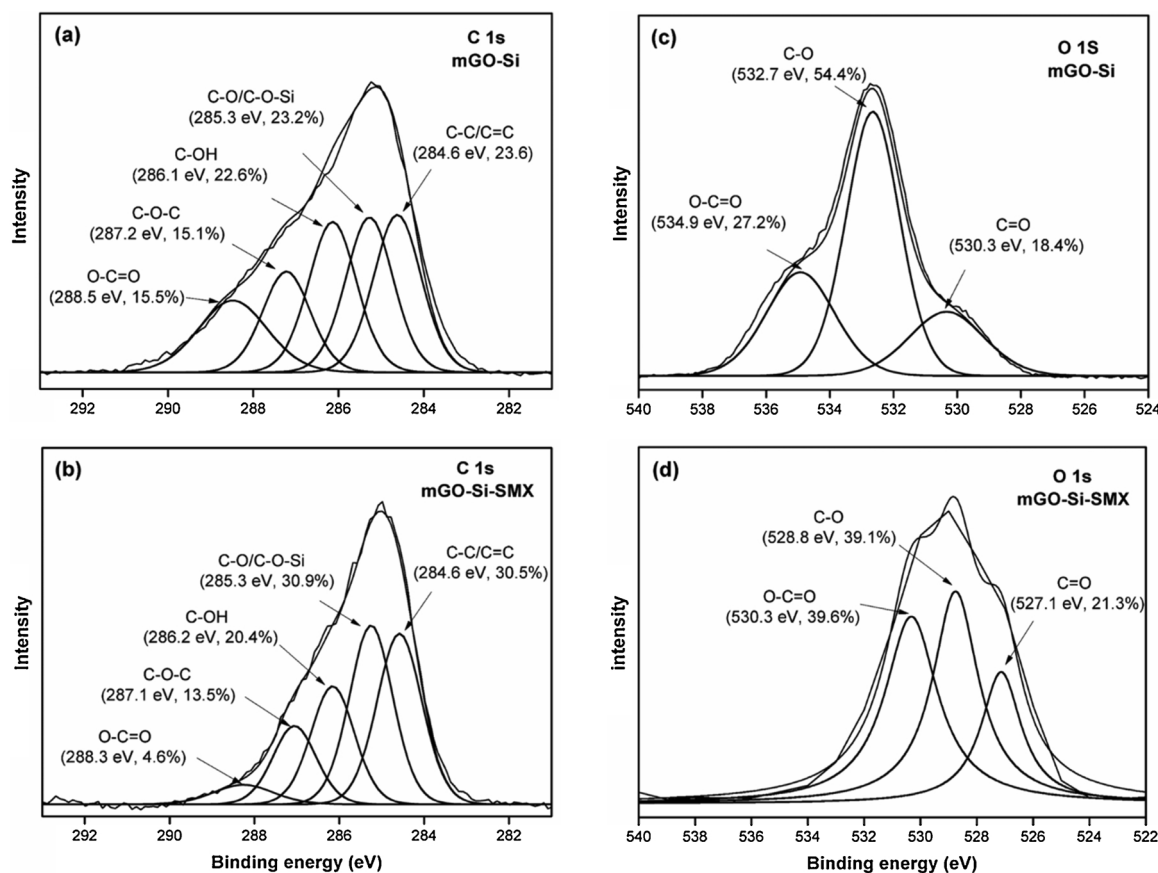


Fig. 6. The XPS spectra of (a) C 1s on mGO-Si, (b) C 1s on mGO-Si (after SMX adsorption), (c) O 1s on mGO-Si, and (d) O 1s on mGO-Si (after SMX adsorption).

$5 < \text{pH} < 6.8$ ,  $\text{pH} 6.8$ , and  $6.8 < \text{pH} < 9$  is shown in Fig. 7a–c, respectively.

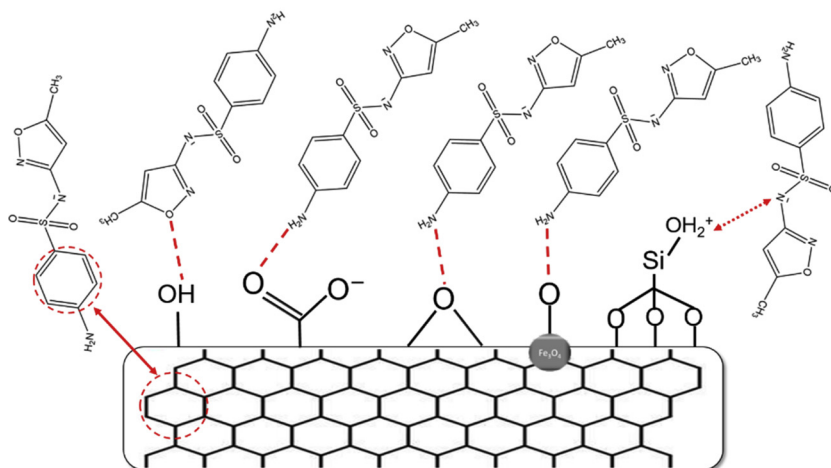
### 3.5. Coadsorption of SMX and other antibiotics in mixed solution

Pharmaceuticals usually appear in the environment as a mixture [51]. Pharmaceuticals in mixtures behave in a complicated manner and their behavior is definitely different from those administered to individuals. Interactions between antibiotics will change their environmental behaviors and risks [52]. For these reasons, investigations into the adsorption of pharmaceutical mixtures are indispensable to foster advancements in innovative applications. Most studies on coadsorption focused on apparent adsorption phenomena; a claim which can be illustrated by findings stressing for instance that the adsorption rate of main pollutants decreases due to competitive adsorption contrary to synergistic adsorption.

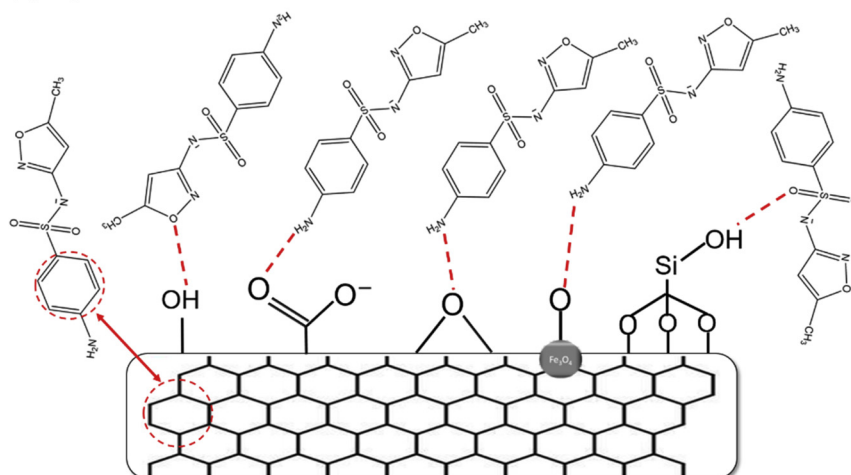
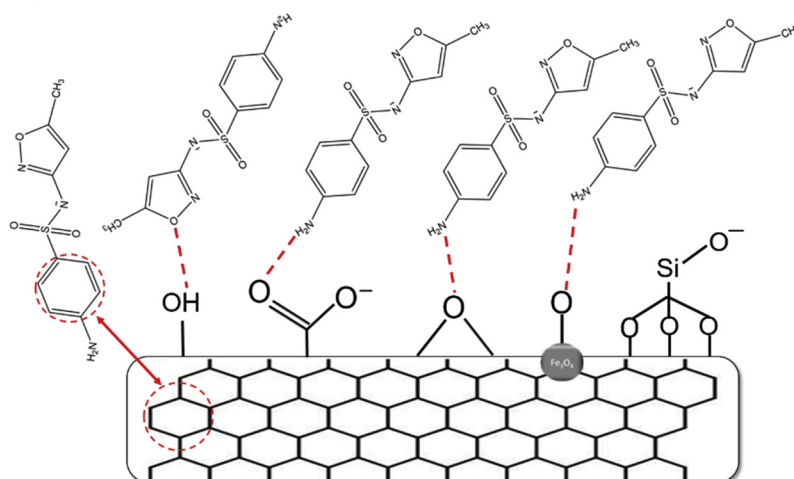
Coadsorption experiments were conducted at pH 7 with initial SMX concentrations within the range of 5–60 mg/L, while the competitors (CIP or OTC) were added with the initial concentration of 20 mg/L. CIP and OTC structural and physiochemical properties have been provided in Table S1 (Supplementary materials section). The adsorption capacities of mGO-Si for CIP and OTC in SMX adsorption systems are shown in Fig. 8a and b, respectively. The addition of either CIP ( $\approx 19.10$  mg/L) or OTC ( $\approx 19.30$  mg/L) in SMX adsorption systems showed little effect on the SMX adsorption capacity at low initial SMX concentrations (5–20 mg/L). Initial SMX concentrations above 30 mg/L significantly fostered the adsorption capacity. According to these results, the strength of the competition could be calculated to depict the adsorption behavior of SMX, CIP and OTC in mixed solute systems (Table 4). At low aqueous phase concentration of SMX ( $\approx 1\%$  of SMX water solubility ( $C_s$ ),  $0.01C_s$ ), the competition strength of CIP and OTC contained in SMX adsorption systems was 19.52% and 2.98%, respectively, thereby

validating the occurrence of a competitive process of adsorption. This may result from the fact that both SMX and competitors (CIP or OTC) occupy adsorption sites. It should also be noted that the competitive strength in SMX adsorption systems is higher for CIP in comparison to OTC, even though mGO-Si adsorbed OTC molecules more effectively than CIP ones in mixed solute systems. The possible explanation is that the plenty of cationic species ( $\text{CIP}^+$ , 10%) and zwitterionic species ( $\text{CIP}^{+/-}$ , 90%) exist in solution at pH 7 [53]. In this stage, the CIP was adsorbed by mGO-Si (negatively charge surface) through electrostatic interaction by the formation of  $-\text{COO}^- - \text{NH}_2^+$  between mGO-Si carboxylate group and  $\text{NH}_2^+$  moiety of CIP. Beside electrostatic interaction, the hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  EDA interactions are other mechanisms for the CIP adsorption [12,54]. Moreover, the CIP, smaller molecule, is adsorbed more easily in the pores of smaller diameter than the molecule of the bulky OTC. CIP can however compete directly with the zwitterionic OTC molecule for the same adsorption sites. The same trend is observed in the competitive adsorption of paracetamol and tetracycline [55].

On the contrary, the existing two antibiotic competitors exhibited a process of synergistic adsorption at higher aqueous phase concentration ( $0.1C_s$ ) which based on the competition strength of CIP and OTC contained in SMX adsorption systems, was  $-52.12\%$  and  $-18.99\%$ , respectively. The minus value of the competition strength is due to the  $K_d$  values of SMX in mixed solute systems that are higher than those in single solute ones. A possible reason could be that, in the mixed solute system, the SMX can interact with the neutral oxygen-containing groups ( $-\text{OH}$ ,  $\text{p}K_a \approx 9.3$ ) on the mGO-Si surface through hydrogen bonding. Furthermore, SMX can form complexation molecules with its competitors through complexation interactions (i.e. electrostatic interaction and hydrogen bonding) (i.e.  $\text{CIP} - \text{SMX} - \text{mGO-Si}$  or  $\text{OTC} - \text{SMX} - \text{mGO-Si}$ ). Provided that the multilayer adsorption occurs, the surface complexation interactions may greatly contribute to the adsorption process

(a) At  $5 < \text{pH} < 6.8$ 

(b) At pH 6.8

(c) At  $6.8 < \text{pH} < 9$ 

--- H-bonding     $\longleftrightarrow$   $\pi$ - $\pi$  interaction    ..... Electrostatic interaction

**Fig. 7.** Pictorial representation possible mechanism of SMX on mGO-Si within the pH range (a)  $5 < \text{pH} < 6.8$ , (b) pH 6.8 (at  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), and (c)  $6.8 < \text{pH} < 9$ .

by acting as a bridge, thus enhancing SMX adsorption. Similar observations about surface complexation phenomena were previously reported in cases pertaining to the coexistence of humic acid on

tetracycline (TC) adsorption onto montmorillonite [56], and to the binary system of sulfamethoxazole and carbamazepine adsorption onto graphene oxide and graphite [35]. The schematic diagram of individual

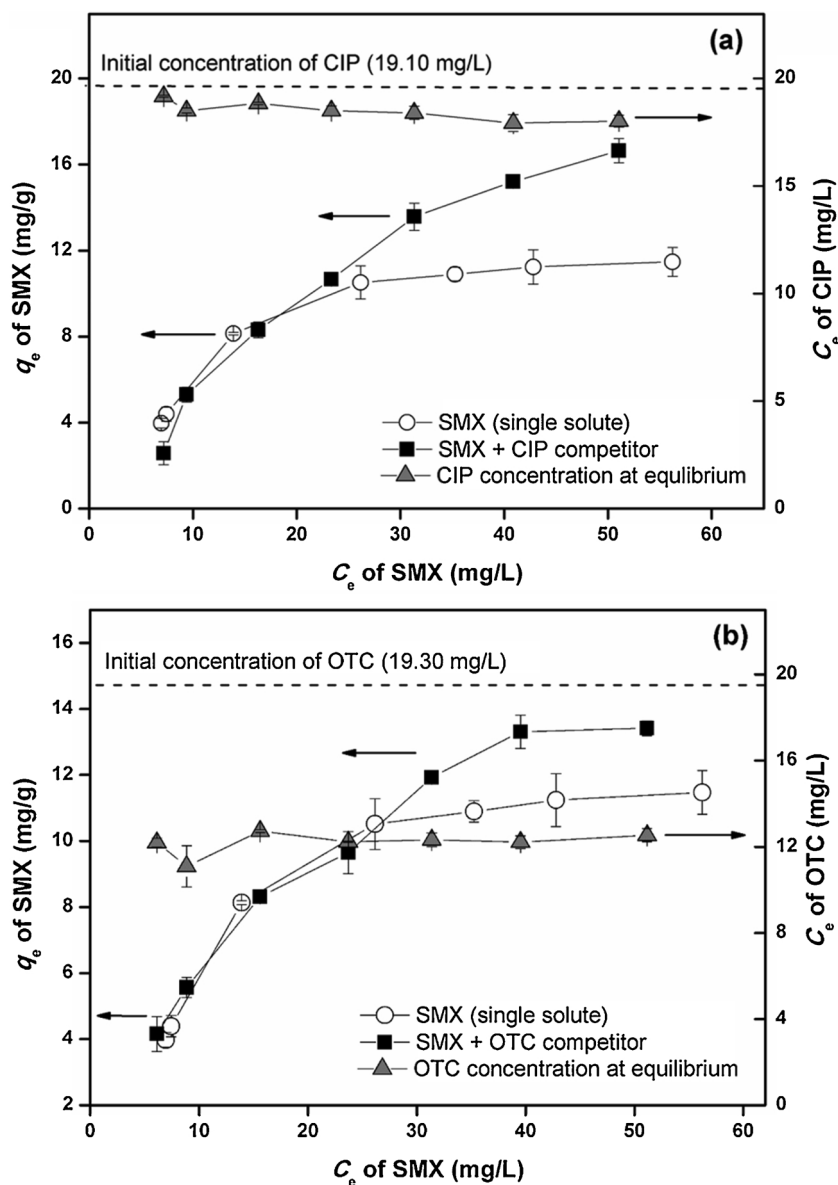


Fig. 8. Coadsorption of SMX onto mGO-Si in single and mixed solute at pH 7. (a) dominant SMX and CIP competitor, and (b) dominant SMX and OTC competitor.

Table 4

Partition coefficient and competition strength of SMX adsorption in single solute and mixed solute.

| Adsorption system | Langmuir model |       |       | $K_d^a$ (L/Kg) |            | Competition strength <sup>b</sup> (%) |            |
|-------------------|----------------|-------|-------|----------------|------------|---------------------------------------|------------|
|                   | $K_L$          | $q_m$ | $R^2$ | $0.01C_s^c$    | $0.1C_s^c$ | $0.01C_s^c$                           | $0.1C_s^c$ |
| Single solute     |                |       |       |                |            |                                       |            |
| SMX               | 0.064          | 15.46 | 0.955 | 0.71           | 0.20       | –                                     | –          |
| Mixed solute      |                |       |       |                |            |                                       |            |
| SMX + CIP         | 0.017          | 36.24 | 0.981 | 0.58           | 0.31       | 19.52                                 | –52.12     |
| SMX + OTC         | 0.043          | 20.20 | 0.979 | 0.69           | 0.24       | 2.98                                  | –18.99     |

<sup>a</sup> Partition coefficient based on the Langmuir model.

<sup>b</sup> Competition strength (%) calculated by  $(K_{d,single} - K_{d,mix})/K_{d,single} \times 100$ .

<sup>c</sup>  $C_s$  meaning water solubility of SMX (610 mg/L at 37 °C) [32].

and coadsorption is proposed in Fig. 9.

#### 4. Conclusions

In this study, mGO-Si which combines the properties of both

graphene oxide and mesoporous silica while possessing the magnetic features of  $Fe_3O_4$ , was prepared and utilized to remove sulfamethoxazole antibiotic from environment water samples. The removal process was fast since the adsorption equilibrium could be achieved in 240 min. The mGO-Si nanocomposite showed a fivefold superior adsorption capacity for SMX compared to the pristine magnetic graphene oxide (mGO). Based on the XPS results, hydrogen bonding, electrostatic interactions and  $\pi$ - $\pi$  interactions played key roles in SMX adsorption mechanisms onto mGO-Si. Removal of SMX from aqueous solutions was inhibited as the solution pH became more basic due to repulsive forces between the dissociated SMX and the more negatively charged mGO-Si. The presence of either CIP or OTC in binary systems may have enhanced SMX adsorption as a result of surface complexation interactions. Furthermore, utilization of external magnetic field technology could allow mGO-Si and its adsorbed contaminants to be easily dissociated, hence rendering feasible its extraction from treated solutions.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to

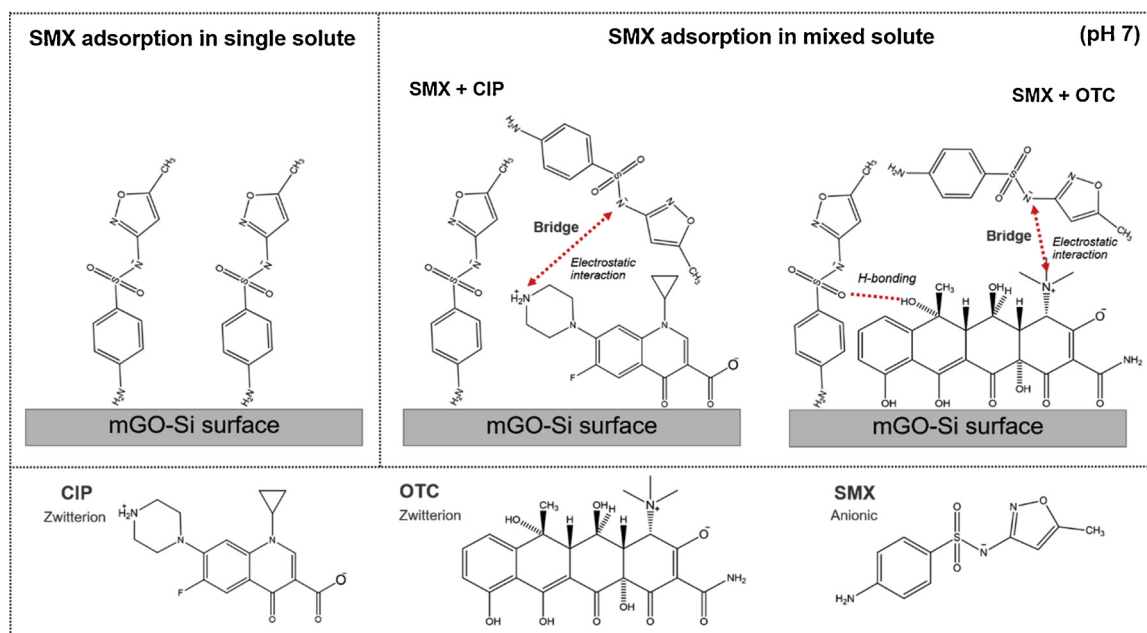


Fig. 9. Schematic diagram of SMX adsorption on mGO-Si at pH 7 in single and mixed solutes.

influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

This research was funded by the Thailand Research Fund (TRF) [Contract no. MRG5980065]; and also by the King Mongkut's University of Technology North Bangkok [Contract no. KMUTNB-60-GOV-045]. This work was carried out in the frame of the research program in "Hazardous Substance Management in Agricultural Industry" granted by the Center of Excellence on Hazardous Substance Management (HSM). We would like to thank Faculty of Science, Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology North Bangkok (Rayong Campus) for the equipment.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123716>.

## References

- [1] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 631–642.
- [2] F. Baquero, J. Martínez, R. Cantón, Antibiotics and antibiotic resistance in water environments, *Curr. Opin. Biotechnol.* 19 (2008) 260–265.
- [3] H. Chen, B. Gao, H. Li, Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide, *J. Hazard. Mater.* 282 (2015) 201–207.
- [4] P.A. Segura, M. François, C. Gagnon, S. Sauvé, Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters, *Environ. Health Perspect.* 117 (2009) 675–684.
- [5] A.D. Coelho, C. Sans, A. Agüera, M.J. Gómez, S. Esplugas, M. Dezotti, Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 3572–3578.
- [6] J.H.O.S. Pereira, A.C. Reis, D. Queirós, O.C. Nunes, M.T. Borges, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, Insights into solar TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline, *Sci. Total Environ.* 463–464 (2013) 274–283.
- [7] W. Gebhardt, H.F. Schröder, Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation, *J. Chromatogr. A* 1160 (2007) 34–43.
- [8] K.-J. Choi, H.-J. Son, S.-H. Kim, Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic, *Sci. Total Environ.* 387 (2007) 247–256.
- [9] J. Wang, Z. Chen, B. Chen, Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 4817–4825.
- [10] L. Cui, X. Guo, Q. Wei, Y. Wang, L. Gao, L. Yan, T. Yan, B. Du, Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: sorption kinetic and uptake mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 439 (2015) 112–120.
- [11] L. Fang, B. Wu, I.M.C. Lo, Fabrication of silica-free superparamagnetic ZrO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with enhanced phosphate recovery from sewage: performance and adsorption mechanism, *Chem. Eng. J.* 319 (2017) 258–267.
- [12] M. Li, Y. Liu, G. Zeng, S. Liu, X. Hu, D. Shu, L. Jiang, X. Tan, X. Cai, Z. Yan, Tetracycline adsorbed onto nitrilotriacetic acid-functionalized magnetic graphene oxide: influencing factors and uptake mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 485 (2017) 269–279.
- [13] S. Zhu, Y. Liu, S. Liu, G. Zeng, L. Jiang, X. Tan, L. Zhou, W. Zeng, T. Li, C. Yang, Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide, *Chemosphere* 179 (2017) 20–28.
- [14] L. Ji, W. Chen, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, Graphene nanosheets and graphite oxide as promising adsorbents for removal of organic contaminants from aqueous solution, *J. Environ. Qual.* 42 (2013) 191–198.
- [15] Y.H. Cho, H.W. Kim, H.D. Lee, J.E. Shin, B.M. Yoo, H.B. Park, Water and ion sorption, diffusion, and transport in graphene oxide membranes revisited, *J. Membr. Sci.* 544 (2017) 425–435.
- [16] H. Hosseinzadeh, S. Ramin, Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.* 113 (2018) 859–868.
- [17] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558–1565.
- [18] Z.-M. Wang, W. Wang, N. Coombs, N. Soheilnia, G.A. Ozin, Graphene oxide-periodic mesoporous silica sandwich nanocomposites with vertically oriented channels, *ACS Nano* 4 (2010) 7437–7450.
- [19] A. Pourjavadi, Z.M. Tehrani, S. Jokar, Functionalized mesoporous silica-coated magnetic graphene oxide by polyglycerol-g-polycaprolactone with pH-responsive behavior: designed for targeted and controlled doxorubicin delivery, *J. Ind. Eng. Chem.* 28 (2015) 45–53.
- [20] J.N. Tiwari, K. Mahesh, N.H. Le, K.C. Kemp, R. Timilsina, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions, *Carbon* 56 (2013) 173–182.
- [21] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5856–5857.
- [22] A. Pourjavadi, Z. Mazaheri Tehrani, S. Jokar, Chitosan based supramolecular polypseudorotaxane as a pH-responsive polymer and their hybridization with mesoporous silica-coated magnetic graphene oxide for triggered anticancer drug delivery, *Polymer* 76 (2015) 52–61.
- [23] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, L. Guo, Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation, *Ind. Crops Prod.* 31 (2010) 233–238.
- [24] J. Lee, E. Hwang, E. Lee, S. Seo, H. Lee, Tuning of n- and p-type reduced graphene oxide transistors with the same molecular backbone, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 5155–5159.
- [25] K. Urbas, M. Aleksandrak, M. Jędrzejczak, M. Jędrzejczak, R. Rakoczy, X. Chen,

- E. Mijowska, Chemical and magnetic functionalization of graphene oxide as a route to enhance its biocompatibility, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 656.
- [26] M. Moravej, R.F. Hicks, Atmospheric plasma deposition of coatings using a capacitive discharge source, *Chem. Vap. Depos.* 11 (2005) 469–476.
- [27] X. Zhang, J. Niu, X. Zhang, R. Xiao, M. Lu, Z. Cai, Graphene oxide-SiO<sub>2</sub> nanocomposite as the adsorbent for extraction and preconcentration of plant hormones for HPLC analysis, *J. Chromatogr. B* 1046 (2017) 58–64.
- [28] B. Mu, A. Wang, One-pot fabrication of multifunctional superparamagnetic attapulgite /Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline nanocomposites served as an adsorbent and catalyst support, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 281–289.
- [29] R. Rostamian, H. Behnejad, A comparative adsorption study of sulfamethoxazole onto graphene and graphene oxide nanosheets through equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling, *Process Saf. Environ.* 102 (2016) 20–29.
- [30] J. Wu, H. Zhao, R. Chen, C. Pham-Huy, H. Xuanhong, H. He, Adsorptive removal of trace sulfonamide antibiotics by water-dispersible magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids from wastewater, *J. Chromatogr. B* 1029–1030 (2016) 106–112.
- [31] F. Liu, W. Zhang, W. Chen, J. Wang, Q. Yang, W. Zhu, J. Wang, One-pot synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> integrated with EDTA-derived carbon dots for enhanced removal of tetracycline, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 187–196.
- [32] E.H. Mourid, M. Lakraimi, L. Benaziz, E.H. Elkhatabi, A. Legrouri, Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 168 (2019) 87–95.
- [33] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
- [34] M. Zbair, H. Ait Ahsaine, Z. Anfar, Porous carbon by microwave assisted pyrolysis: an effective and low-cost adsorbent for sulfamethoxazole adsorption and optimization using response surface methodology, *J. Clean. Prod.* 202 (2018) 571–581.
- [35] C. Wang, H. Li, S. Liao, H. Zheng, Z. Wang, B. Pan, B. Xing, Coadsorption, desorption hysteresis and sorption thermodynamics of sulfamethoxazole and carbamazepine on graphene oxide and graphite, *Carbon* 65 (2013) 243–251.
- [36] C.B. Vidal, M. Seredych, E. Rodríguez-Castellón, R.F. Nascimento, T.J. Bandosz, Effect of nanoporous carbon surface chemistry on the removal of endocrine disruptors from water phase, *J. Colloid Interface Sci.* 449 (2015) 180–191.
- [37] E.S. Orth, J.G.L. Ferreira, J.E.S. Fonsaca, S.F. Blaskiewicz, S.H. Domingues, A. Dasgupta, M. Terrones, A.J.G. Zarbin, pKa determination of graphene-like materials: validating chemical functionalization, *J. Colloid Interface Sci.* 467 (2016) 239–244.
- [38] P. Punyapalakul, S. Takizawa, Effect of surface functional group on adsorption of organic pollutants on hexagonal mesoporous silicate, *Water Sci. Technol.: Water Supply* 6 (2006) 17–25.
- [39] P. Punyapalakul, S. Soonglerdsongpha, C. Kanlayaprasit, C. Ngamcharussrivichai, S. Khaothiar, Effects of crystalline structures and surface functional groups on the adsorption of haloacetic acids by inorganic materials, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 491–499.
- [40] H. Zheng, Z. Wang, J. Zhao, S. Herbert, B. Xing, Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures, *Environ. Pollut.* 181 (2013) 60–67.
- [41] C. Peiris, S.R. Gunatilake, T.E. Mlsna, D. Mohan, M. Vithanage, Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: a critical review, *Bioresour. Technol.* 246 (2017) 150–159.
- [42] S. Hu, Y. Zhang, G. Shen, H. Zhang, Z. Yuan, W. Zhang, Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems, *Soil Till. Res.* 186 (2019) 233–241.
- [43] J.Y. Song, S.H. Jung, Adsorption of pharmaceuticals and personal care products over metal-organic frameworks functionalized with hydroxyl groups: quantitative analyses of H-bonding in adsorption, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 366–374.
- [44] I. Ahmed, B.N. Bhadra, H.J. Lee, S.H. Jung, Metal-organic framework-derived carbons: preparation from ZIF-8 and application in the adsorptive removal of sulfamethoxazole from water, *Catal. Today* 301 (2018) 90–97.
- [45] X. Peng, F. Hu, H. Dai, Q. Xiong, C. Xu, Study of the adsorption mechanisms of ciprofloxacin antibiotics onto graphitic ordered mesoporous carbons, *J. Taiwan Inst. Chem. E* 65 (2016) 472–481.
- [46] X. Hu, E. Su, B. Zhu, J. Jia, P. Yao, Y. Bai, Preparation of silanized graphene /poly (methyl methacrylate) nanocomposites in situ copolymerization and its mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.* 97 (2014) 6–11.
- [47] L. Ai, C. Zhang, Z. Chen, Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1515–1524.
- [48] X. Bai, C. Qin, R. Feng, Z. Ye, Binary adsorption of 17 $\beta$ -estradiol and bisphenol A on superparamagnetic amino-functionalized graphene oxide nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.* 189 (2017) 96–104.
- [49] B. Huang, Y. Liu, B. Li, S. Liu, G. Zeng, Z. Zeng, X. Wang, Q. Ning, B. Zheng, C. Yang, Effect of Cu(II) ions on the enhancement of tetracycline adsorption by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-chitosan/graphene oxide nanocomposite, *Carbohydr. Polym.* 157 (2017) 576–585.
- [50] N.A. Travlou, G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, E.A. Deliyanni, Functionalization of graphite oxide with magnetic chitosan for the preparation of a nanocomposite dye adsorbent, *Langmuir* 29 (2013) 1657–1668.
- [51] M. Cleuvers, Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 59 (2004) 309–315.
- [52] D. Zhang, B. Pan, H. Zhang, P. Ning, B. Xing, Contribution of different sulfamethoxazole species to their overall adsorption on functionalized carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 3806–3811.
- [53] Y. Tang, H. Guo, L. Xiao, S. Yu, N. Gao, Y. Wang, Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics, *Colloids Surf. A* 424 (2013) 74–80.
- [54] S. Li, X. Zhang, Y. Huang, Zeolitic imidazolate framework-8 derived nanoporous carbon as an effective and recyclable adsorbent for removal of ciprofloxacin antibiotics from water, *J. Hazard. Mater.* 321 (2017) 711–719.
- [55] N. Boudrahem, S. Delpoux-Ouldiane, L. Khenniche, F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, M. Gineys, Single and mixture adsorption of clofibric acid, tetracycline and paracetamol onto activated carbon developed from cotton cloth residue, *Process Saf. Environ.* 111 (2017) 544–559.
- [56] Y. Zhao, X. Gu, S. Gao, J. Geng, X. Wang, Adsorption of tetracycline (TC) onto montmorillonite: cations and humic acid effects, *Geoderma* 183–184 (2012) 12–18.